



Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux

Christophe Coutant

► To cite this version:

Christophe Coutant. Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux. Polymères. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0345 . tel-01166329

HAL Id: tel-01166329

<https://theses.hal.science/tel-01166329>

Submitted on 22 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Christophe COUTANT

**Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux
plasmoniques pour une application aux métamatériaux**

Sous la direction de : Philippe BAROIS
co-directeur : Serge RAVAINÉ

Thèse soutenue le 16 Décembre 2014

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Corinne CHANEAC
Mme Emmanuelle LACAZE

Professeur, Université de Paris 6
Directeur de Recherche, CNRS

Rapporteur
Rapporteur

M. Philippe BAROIS
M. Etienne DUGUET
M. Jean-Louis GALLANI
M. Serge RAVAINÉ

Directeur de Recherche, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux
Directeur de Recherche, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux

Examineurs
Président
Examineurs
Examineurs

Synthèse, assemblage et caractérisation de matériaux plasmoniques pour une application aux métamatériaux

Les métamatériaux sont des matériaux artificiels présentant des propriétés que l'on ne retrouve pas dans les matériaux naturels. Il s'agit en général de matériaux composites constitués de résonateurs dont la réponse intense permet l'obtention de propriétés uniques. Cette thèse est consacrée à la fabrication et à l'étude de métamatériaux électromagnétiques pour une utilisation dans la gamme de fréquences du spectre visible. Nos matériaux sont des assemblages denses de nanoparticules cœur-écorce. Le cœur métallique d'or présente une résonance plasmon dans le visible et l'écorce de silice permet de contrôler les couplages interparticulaires. Les matériaux sont réalisés par une méthode dérivée de la technique de Langmuir-Blodgett et par microévaporation. Les propriétés optiques des matériaux sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique. Nous avons mis en évidence la présence d'un couplage fort avec le substrat de silicium permettant l'obtention d'indice de réfraction $n < 0,5$ dans le cas du système le plus fortement couplé. Nous avons décrit un phénomène d'extinction topologique pouvant être mis à profit pour la fabrication de capteurs ultrasensibles. Nous avons également synthétisé des nanoparticules présentant un cœur de silice chargé de molécules fluorescentes encapsulé d'une écorce d'or dont l'étude a permis une meilleure compréhension du phénomène de compensation de perte.

Mots clés: Métamatériau, Indice de réfraction, Résonance plasmon, Nanoparticules, Auto-assemblage, Ellipsométrie, Extinction topologique, Compensation de pertes

Synthesis, assembly and characterization of plasmonic material for metamaterials applications

Metamaterials are artificial materials exhibiting novel properties that are not found in natural materials. Metamaterials are usually composite materials which contain artificial resonators whose intense response generates unique properties. This thesis is dedicated to the fabrication and characterization of electromagnetic metamaterials which are designed to be used at optical frequency. Our materials are dense assemblies of core-shell nanoparticles. Core nanoparticles exhibit a plasmon resonance in the visible and the silica shell is used to control the interparticle coupling. The materials are made by a method derived from the Langmuir-Blodgett technique and by microevaporation. The optical properties of the materials were studied by spectroscopic ellipsometry. We have demonstrated the presence of a strong coupling with the silicon substrate which allows for a refractive index value of $n < 0.5$, in the case of the most coupled system. We have also described a topological extinction phenomenon that can be exploited for the production of ultra-sensitive sensors. Finally, we synthesized silica nanoparticles containing fluorescent molecules that are encapsulated with a gold shell whose study has allowed for a better understanding of loss compensation phenomenon.

Keywords: Metamaterials, Refractive index, Plasmon resonance, nanoparticles, Self-assembly, Ellipsometry, Topological darkness, Loss compensation

Unité de recherche: Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) - UPR 8641

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas été possible, sans la participation de nombreuses personnes, que je tiens ici, à remercier.

Tout d'abord, je remercie Philippe Richetti, directeur du Centre de Recherche Paul Pascal, de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire.

Je remercie également les membres de mon jury ayant participé à l'évaluation de mes travaux, à savoir Corinne Chanéac, Etienne Duguet, Jean-Louis Gallani, et Emmanuelle Lacaze.

Je tiens à remercier Philippe Barois, pour qui j'ai développé, au cours de mes trois années de thèse, le plus grand respect et la plus grande admiration. Je souhaite à tous d'avoir la chance d'être encadré par un directeur tel que lui.

Je remercie également Serge Ravaine, pour son encadrement concernant la partie chimie. Il a su m'orienter vers les sujets porteurs et m'aider à la mise en place de collaborations fructueuses.

Je n'oublie pas Mélanie Ferrié et Ludivine Malassis qui m'ont transmis une partie du savoir-faire acquis durant leur thèse et qui m'ont permis de débiter la mienne sur de solides bases.

Je remercie également tous les membres du groupe Métamatériaux, avec qui il était toujours très intéressant de discuter, en particulier Virginie et Ashod, ainsi que les post-docs m'ayant aidé de près ou de loin, Olivier, Alexandre et Johann.

Je remercie Giuseppe Strangi et Antonio De Luca, Jean-Baptiste Salmon et Jacques Leng pour leur collaboration.

Je remercie les ITA sans qui ce travail n'aurait pas été possible, et en particulier Eric Laurichesse et Isabelle Ly, avec qui la collaboration a toujours été efficace et agréable.

De façon générale, je remercie tous les membres du CRPP pour l'atmosphère familiale régnant au laboratoire et à laquelle chacun participe à sa façon.

A titre personnel, je remercie mon collègue de bureau, Martin Depardieu, avec qui il était toujours très intéressant de discuter, et je lui souhaite une brillante carrière de chercheur, ou de pêcheur en Alaska, selon son choix final. Je

remercie également ceux avec qui j'ai passé de bons moments, dans le désordre : Alexis, Manu, Manue, Vincent, Véro, Mélodie, Kévin, Nadine, Eva, Romain, Aurélie, Laura, Clémence, Simon, Vivien, Sophie, Hélène, Bosi, Xuan, Yu, Maxime, Julie.

Je remercie particulièrement Pauline Anaclet, qui s'est comportée comme une véritable amie et qui a été la reine des encouragements. Mais aussi Eric Schoentgen, dit « La virgule », que je suis heureux d'avoir connu, et que j'espère côtoyer encore longtemps. Et pour finir je remercie particulièrement Céline Hubert pour son soutien inconditionnel.

Pour terminer, un grand merci à ma famille !

« L'homme souffre si profondément qu'il a dû inventer le rire. »

Friedrich Nietzsche

SOMMAIRE

<u>Introduction générale</u>	1
---	----------

Chapitre 1 : Introduction aux métamatériaux

1.1 Métamatériaux	5
1.1.1 Introduction.....	5
1.1.2 Historique.....	8
1.1.3 Applications.....	11
a) Superlentille.....	11
b) Camouflage électromagnétique.....	12
1.2 Résonance plasmon	13
1.2.1 Définition.....	13
1.2.2 Théorie de Mie.....	15
1.2.3 Effets des pertes sur la résonance plasmon.....	17
1.2.4 Influence de la morphologie des particules et de l'environnement.....	18
a) La taille.....	18
b) La forme.....	19
c) L'environnement.....	20
1.3 Fabrication de métamatériaux	21
1.3.1 Fabrication de métamatériaux par voie « Top-down ».....	21
1.3.2 Fabrication de métamatériaux par voie « Bottom-up ».....	25
a) Synthèse des résonateurs.....	25
b) Auto-assemblage de nanoparticules.....	27
1.4 Couplage fluorescence plasmon	30
1.4.1 Introduction.....	30
1.4.2 Exaltation de fluorescence.....	32
1.4.3 Compensation de pertes.....	34
1.5 Conclusion & objectifs	36

Chapitre 2 : Synthèse de nanoparticules plasmoniques de type cœur-écorce

2.1 Objectif	45
2.2 Etat de l'art	46
2.2.1 Synthèse de nanoparticules d'or.....	46
2.2.2 Synthèse de nanoparticules de silice.....	48
2.2.3 Formation d'une écorce de silice continue.....	49
2.2.4 Formation d'une écorce d'or continue.....	50

2.2.5 Incorporation de molécules fluorescentes.....	51
2.3 Synthèse de nanoparticules de type cœur@écorce Au@SiO₂.....	53
2.3.1 Voie CTAB : Lot Au(48)@SiO ₂ (18).....	53
a) Synthèse des cœurs d'or.....	53
b) Croissance des cœurs d'or.....	55
c) Purification.....	57
d) Modification de surface (PEG).....	59
e) Modification de la verrerie.....	60
f) Croissance de l'écorce de silice.....	61
2.3.2 Voie Citrate : Lot Au(70)@SiO ₂ (15).....	63
a) Synthèse des cœurs d'or.....	64
b) Croissance des cœurs d'or.....	64
c) Modification de surface (PVP).....	65
d) Croissance de l'écorce de silice.....	66
2.3.3 Voie hybride : Lot Au(14)@SiO ₂ (11).....	68
a) Synthèse des cœurs d'or.....	68
b) Modification de surface (PEG).....	68
c) Croissance de l'écorce de silice.....	69
2.4 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur d'or et écorce de silice fluorescente..	71
2.4.1 Introduction.....	71
2.4.2 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Coumarine 522b.....	71
a) Propriétés de fluorescence.....	71
b) Croissance de l'écorce fluorescente.....	72
2.4.3 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Rhodamine B.....	73
a) Modification de la rhodamine commerciale.....	73
b) Propriétés de fluorescence.....	74
c) Croissance de l'écorce fluorescente.....	74
2.5 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur de silice fluorescent et écorce d'or...	76
2.5.1 Introduction.....	76
2.5.2 Synthèse.....	76
a) Cœur de silice.....	76
b) Fonctionnalisation de surface (APTES).....	77
c) Greffage de germes d'or.....	77
d) Croissance de l'écorce d'or.....	78
2.6 Conclusion.....	80

Chapitre 3 : Elaboration de matériaux 2D et 3D par assemblage dirigé

3.1 Introduction.....	85
3.2 Etat de l'art.....	86
3.2.1 Assemblage de matériaux par la technique de Langmuir-Blodgett.....	86

a) Introduction : cas des molécules amphiphiles.....	86
b) Application aux nanoparticules.....	89
c) Paramètres ajustables.....	91
3.2.2 Assemblage de matériaux par évaporation microfluidique.....	97
a) Introduction.....	97
b) Assemblage par microfluidique.....	97
c) Microévaporation.....	99
3.3 Résultats expérimentaux.....	101
3.3.1 Matériaux réalisés par abaissement de surface.....	101
a) Dispositif expérimental.....	101
b) Mode opératoire.....	101
c) Particules de type Au(70)@SiO ₂ (15).....	105
d) Particules de type Au(48)@SiO ₂ (18).....	107
e) Particules de type Au(14)@ SiO ₂ (11).....	110
f) Conclusion.....	111
3.3.2 Matériaux réalisés par évaporation microfluidique.....	112
a) Introduction.....	112
b) Dispositif expérimental.....	112
c) Mode opératoire.....	113
d) Résultat.....	114
3.4 Conclusion.....	117

Chapitre 4 : Etude des propriétés optiques

4.1 Introduction.....	125
4.2 Ellipsométrie spectroscopique.....	126
a) Principe.....	126
b) Dispositif expérimental.....	128
c) Extraction des paramètres optiques.....	129
4.3 Simulation numérique.....	131
4.4 Etude des propriétés optiques de monocouches de nanoparticules de type Au@SiO₂	134
4.4.1 Assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO ₂ (11).....	136
a) Mesure ellipsométrique.....	136
b) Extraction des paramètres optiques.....	136
4.4.2 Assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO ₂ (18).....	138
a) Mesure ellipsométrique.....	138
b) Extraction des paramètres optiques.....	139
4.4.3 Assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO ₂ (15).....	140
a) Mesure ellipsométrique.....	140
b) Extraction des paramètres optiques.....	140
c) Etude complémentaire.....	141
4.5 Echantillons multicouches et extinction topologique.....	147

a) Introduction.....	147
b) Mesure ellipsométrique.....	148
c) Extraction des paramètres optiques.....	149
d) Extinction topologique.....	151
e) Conclusion.....	155
4.6 Etude des propriétés de nanoparticules de silice dopées par des molécules fluorescentes et encapsulées par une écorce d'or.....	156
a) Introduction.....	156
b) Expérience pompe-sonde.....	156
4.7 Conclusion.....	162
 <u>Conclusion générale</u>.....	165
 <u>Annexes</u>.....	169

Introduction générale

La recherche de matériaux aux propriétés extraordinaires a toujours été une des obsessions de l'homme. La science des métamatériaux, apparus à la fin de XX^e siècle, marque un tournant conceptuel important. En effet, jusqu'à présent les propriétés des matériaux étaient toujours régies par les propriétés atomiques des éléments constitutifs. Le principe novateur des métamatériaux est de façonner des résonateurs artificiels dont les propriétés électromagnétiques dominent la réponse des atomes et permettent de générer un comportement optique radicalement différent.

Une des limites de ce type de matériaux est que la taille des résonateurs doit être très petite devant la longueur d'onde d'utilisation. Si cela ne pose pas de problème pour réaliser des métamatériaux dans la gamme des micro-ondes ou des ondes radios, cela devient techniquement plus compliqué dans le domaine du visible (400-800 nm), puisque la taille des résonateurs doit alors être de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Les premières réalisations dans cette gamme de longueur d'onde utilisent des techniques de gravure lithographiques pour façonner les résonateurs, mais ces techniques sont longues, onéreuses et par essence bidimensionnelles. Récemment, il a été montré que les nanoparticules métalliques pouvaient servir de résonateurs de base pour les métamatériaux grâce à leur résonance plasmon. De plus, grâce aux techniques d'auto-assemblage, il est possible de réaliser des matériaux de grande surface, voire même des matériaux tridimensionnels.

Cette thèse contribue à la recherche sur les métamatériaux utilisables dans le domaine du visible en explorant les trois principaux axes, à savoir la synthèse de résonateurs plasmoniques nanométriques, l'auto-assemblage de ces nanoparticules pour former un matériau, et l'étude des propriétés optiques de ces assemblages. Nous accorderons également de l'importance au problème des pertes optiques intrinsèques à ces systèmes qui limitent fortement les applications potentielles.

Le premier chapitre est une introduction aux différents concepts. Nous définirons plus en détail ce que sont les métamatériaux, au travers d'un historique du domaine, ainsi que des différents challenges qui restent à relever. Nous aborderons plus en détail le principe de la résonance plasmon localisée des particules métalliques, et nous dresserons un état de l'art des techniques de synthèse et d'auto-assemblage de nanoparticules. Nous discuterons également

le problème des pertes optiques intrinsèques à la résonance plasmon et les voies possibles pour le contourner.

Le deuxième chapitre présente les résultats de synthèse des différents systèmes plasmoniques que nous avons fabriqués. Il s'agit soit de systèmes de type cœur-écorce présentant un cœur d'or et une écorce de silice, soit de systèmes plus innovants présentant un cœur de silice fluorescent et une écorce d'or que nous avons synthétisés dans le but d'étudier le phénomène de compensation de perte.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les différentes techniques d'auto-assemblage utilisées pour réaliser des matériaux mono-couches, multicouches, ou massifs à partir des nanoparticules cœur-écorce que nous avons synthétisées.

Finalement, dans le quatrième chapitre, nous présenterons l'étude ellipsométrique de nos matériaux qui nous a permis d'extraire les paramètres optiques. Nous discuterons également l'importance des couplages interparticulaires dans ce type de systèmes. Pour finir nous présenterons une étude des couplages fluorophore/plasmon menée sur les systèmes silice@or au moyen d'une expérience pompe-sonde.

Chapitre 1 : Introduction aux métamatériaux

Sommaire

1.1 Métamatériaux	5
1.1.1 Introduction	5
1.1.2 Historique	8
1.1.3 Applications.....	11
a) Superlentille	11
b) Camouflage électromagnétique	12
1.2 Résonance plasmon	13
1.2.1 Définition.....	13
1.2.2 Théorie de Mie.....	15
1.2.3 Effets des pertes sur la résonance plasmon	17
1.2.4 Influence de la morphologie des particules et de l'environnement	18
a) La taille.....	18
b) La forme.....	19
c) L'environnement	20
1.3 Fabrication de métamatériaux.....	21
1.3.1 Fabrication de métamatériaux par voie « Top-down ».....	21
1.3.2 Fabrication de métamatériaux par voie « Bottom-up »	25
a) Synthèse des résonateurs.....	25
b) Auto-assemblage de nanoparticules	27
1.4 Couplage fluorescence plasmon	30
1.4.1 Introduction	30
1.4.2 Exaltation de fluorescence.....	32
1.4.3 Compensation de pertes.....	34
1.5 Conclusion & objectifs	36

1.1 Métamatériaux

1.1.1 Introduction

Le mot « métamatériau » qui signifie littéralement « au-delà des matériaux » apparaît pour la première fois dans une publication scientifique en 2000 [1]. On définit les métamatériaux comme des matériaux artificiels dont les propriétés sont extraordinaires (dans le sens où elles ne se rencontrent pas dans les matériaux naturels). On peut retrouver ces propriétés dans différents domaines : acoustique, optique, sismique, etc. Ce sont en général des matériaux composites dont la propriété finale est différente des propriétés individuelles des matériaux constitutifs.

Cette thèse se concentre exclusivement sur les métamatériaux électromagnétiques, et en particulier dans la gamme d'utilisation du spectre visible, qui se limite aux rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde λ comprise entre 400nm et 800nm (Figure 1).

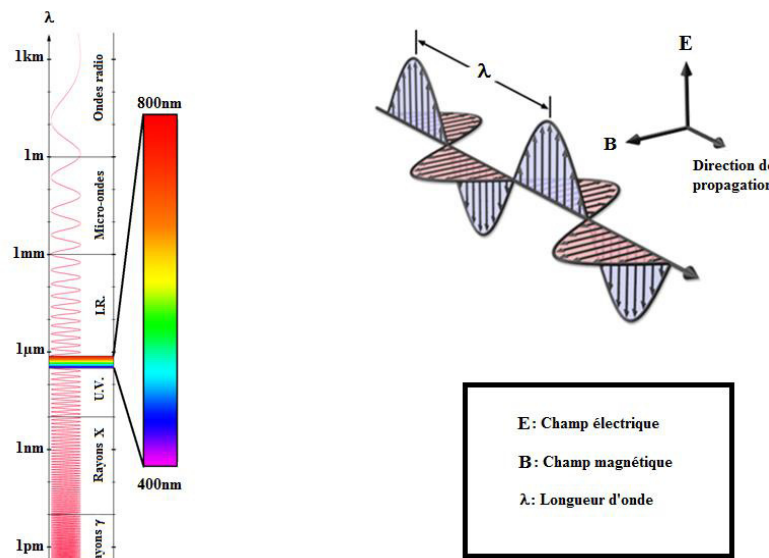


Figure 1: A gauche : Classification des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde et mise en avant du domaine du visible. A droite : Représentation schématique d'une onde électromagnétique.

Chaque domaine des métamatériaux s'intéresse aux valeurs prises par un ou plusieurs paramètres physiques pertinents. En guise d'introduction aux paramètres étudiés dans le cadre des métamatériaux électromagnétiques, un bref rappel d'électromagnétisme de base est proposé.

Une onde électromagnétique se compose d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B oscillant à la même fréquence. Ces deux champs sont perpendiculaires l'un par rapport à

l'autre et se propagent selon une direction orthogonale (Figure 1). La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, ces ondes se déplacent à la vitesse de la lumière C_0 . Cette dernière est reliée à deux constantes universelles qui sont la permittivité électrique du vide ε_0 et la perméabilité magnétique du vide μ_0 :

$$C_0 = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$C_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad \text{où} \quad \varepsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4 \quad (1.1)$$

$$\mu_0 = 4.\pi.10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$$

Lorsque cette onde se propage dans un milieu matériel, les interactions entre l'onde et la matière sont à prendre en compte. Le milieu se polarise et la vitesse de propagation de phase de l'onde v_ϕ est alors modifiée en fonction des propriétés du matériau traversé. Les propriétés de polarisation du milieu sont décrites par les équations constitutives qui relient le déplacement électrique **D** et l'induction magnétique **H** aux champs électrique **E** et magnétique **B**.

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{H} = \mu \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{B} \quad (1.3)$$

$$v_\phi = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}} = \frac{C_0}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad \text{où} \quad \mu = \mu_0 \mu_r \quad \text{et} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (1.4)$$

Les équations mettent en avant deux grandeurs spécifiques au matériau que sont ε_r la permittivité diélectrique relative et μ_r la perméabilité magnétique relative. Ces deux grandeurs permettent de décrire les interactions onde-matière dans un matériau homogène et sont deux paramètres pertinents étudiés dans le cadre des métamatériaux. Un métamatériau électromagnétique sera donc un matériau dont les valeurs du couple (ε_r, μ_r) ne sont pas observées dans les matériaux naturels.

On peut alors définir l'indice optique d'un matériau homogène à partir de sa permittivité électrique et de sa perméabilité magnétique. Cet indice est une grandeur complexe, propre à chaque matériau, qui permet de décrire la propagation de l'onde électromagnétique.

$$N = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (1.5)$$

$$\text{où} \quad N = n + ik \quad \varepsilon_r = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad \mu_r = \mu' + i\mu''$$

La question se pose alors de savoir comment obtenir un matériau avec des valeurs particulières de (ε_r, μ_r) .

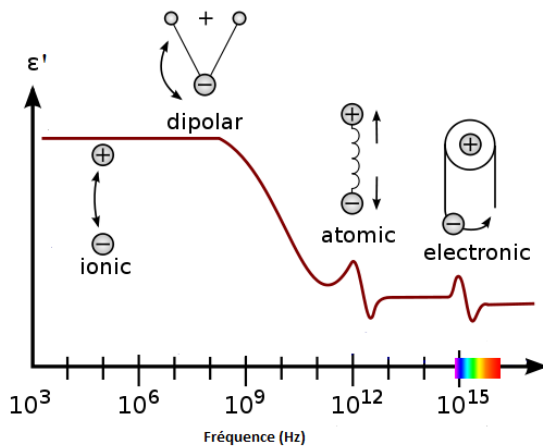


Figure 2 : Exemple du comportement de la permittivité diélectrique ϵ_r d'un matériau classique en fonction de la fréquence de l'onde excitatrice.

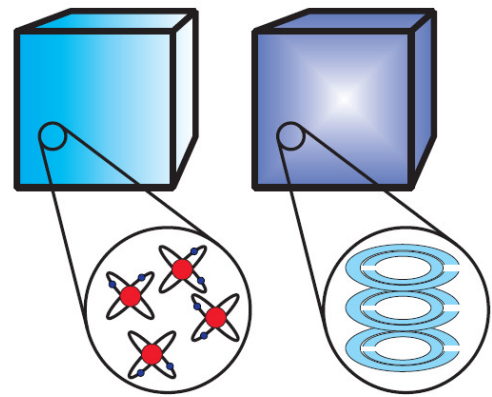


Figure 3 : A gauche : Exemple d'un matériau classique où (ϵ_r, μ_r) dépendent de la réponse des atomes. A droite : Exemple d'un métamatériau où (ϵ_r, μ_r) dépendent de la réponse des résonateurs.

Dans le cas classique, la réponse diélectrique d'un matériau est définie par les propriétés de polarisation de ses atomes constitutifs. Cette réponse est modulée en amplitude et en phase lorsque l'on fait varier la fréquence d'excitation par des résonances (moléculaires, atomiques ou électroniques) donnant lieu localement à de fortes variations de ϵ_r (Figure 2). Un métamatériau est constitué de résonateurs artificiels (ou méta-atomes) ayant une résonance intense, qui domine la réponse des atomes et apporte ainsi de nouvelles propriétés électromagnétiques (Figure 3).

La description des propriétés électromagnétiques d'un matériau par les grandeurs macroscopiques ϵ_r et μ_r suppose que ce matériau soit homogène, ce qui est a priori contradictoire avec une structure composite. Toutefois la notion d'homogénéité dépend de l'échelle de mesure avec un critère simple : un (méta)matériau sera considéré homogène pour la propagation d'une onde si la taille de ses résonateurs et les distances qui les séparent sont très petites devant la longueur d'onde dans le matériau (qui peut être significativement différente de sa valeur dans le vide). Cette notion est très classique (un cristal de quartz est parfaitement homogène pour la propagation de la lumière visible mais très inhomogène pour les rayons X qu'il diffracte) mais elle est particulièrement contraignante pour la fabrication de métamatériaux. Ainsi, pour une utilisation dans le spectre visible, une taille de résonateur de quelques dizaines de nanomètres est la limite haute pour respecter la condition d'homogénéité.

Il est possible de réaliser un diagramme (ϵ_r, μ_r) permettant de différencier les matériaux « classiques » des métamatériaux en fonction des valeurs réelles de leur permittivité diélectrique et de leur perméabilité magnétique (Figure 4).

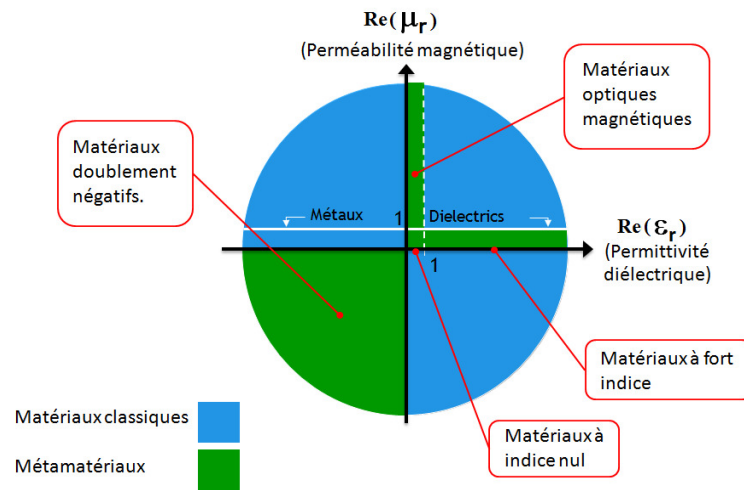


Figure 4 : Représentation des différents types de métamatériaux en fonction de leurs propriétés électromagnétiques ϵ_r et μ_r

1.1.2 Historique

Avant même l'apparition du terme métamatériaux les hommes ont cherché à dépasser les propriétés des matériaux classiques. Comme en témoigne la réalisation de la coupe de Lycurgus au IV^{ème} siècle, dont le verre présente des inclusions de nanoparticules d'or et d'argent, qui entraînent un changement de couleur de la coupe, selon qu'elle est observée en lumière transmise ou réfléchie (Figure 5).



Figure 5 : Coupe de Lycurgus en lumière réfléchie à gauche, en lumière transmise à droite.

Un premier pas vers les métamatériaux au sens contemporain du terme est réalisé par Viktor Veselago en 1967 [2] avec la publication d'une étude théorique sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel en fonction des valeurs prises par la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique relatives du milieu. Rappelons brièvement quelques notions pour comprendre cette étude. Un champ électrique se propageant dans le vide dans la direction x obéit à l'équation :

$$E(x, t) = E_0 e^{i(Q_0 x - \omega t)}$$

E_0 : amplitude de l'onde	Q_0 : nombre d'onde	(1.6)
ω : pulsation de l'onde	$(Q_0 x - \omega t)$: Phase de l'onde	

Lorsque l'onde se propage dans un milieu matériel d'indice complexe $N=n+ik$ l'équation devient :

$$\begin{aligned} E(x, t) &= E_0 e^{i(NQ_0 x - \omega t)} \\ &= E_0 e^{i((n+ik)Q_0 x - \omega t)} \\ &= E_0 e^{-kQ_0 x} e^{i(nQ_0 x - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.7)$$

On peut alors identifier $e^{-kQ_0 x}$ comme étant l'expression de l'amortissement de l'onde et $(nQ_0 x - \omega t)$ comme étant la phase de l'onde.

Parmi les différents cas possibles, on note celui des métaux où $\varepsilon' < 0$ et $\mu=1$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} N^2 &= \varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \\ N^2 &= (n+ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink \end{aligned} \quad (1.8)$$

Ainsi en identifiant les parties réelles et imaginaires on obtient l'inégalité suivante: $(n^2 - k^2) < 0$. L'équation de l'onde est alors dominée par la partie exponentielle négative, ce qui est l'équation caractéristique d'une onde évanescence. On retrouve donc le résultat attendu, à savoir que l'onde ne se propage pas dans un métal.

Veselago étudie alors le cas, plus complexe, d'un matériau qui présenterait à la fois une permittivité diélectrique négative et une perméabilité magnétique négative. Veselago démontre que le problème possède plusieurs solutions mathématiques et que la solution à prendre en compte dans ce cas particulier, en ce qui concerne la valeur de l'indice optique, est l'opposé de la racine de $\varepsilon_r \mu_r$, c'est-à-dire un indice optique négatif $n < 0$. Un premier fait notable est que la lumière se propage bien dans un milieu où ε_r et μ_r sont négatifs simultanément. Il faut toutefois noter que pour un tel milieu, la vitesse de phase de l'onde devient antiparallèle à la direction du vecteur de Poynting (c'est-à-dire la direction de propagation de l'énergie), ce qui est contraire à ce que l'on observe dans les matériaux classiques.

De plus, d'après la loi de Snell Descartes entre deux milieux d'indice n_1 et n_2 :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.9)$$

Si $n_2 < 0$ alors l'angle de réfraction est modifié et on obtient le phénomène de réfraction négative. Néanmoins, l'absence de matériaux à perméabilité magnétique négative à cette époque amoindrit la portée de ce résultat.

Ce n'est qu'en 1999 que l'équipe de John Pendry [3] va changer cet état de fait en montrant dans un article de physique théorique qu'il est possible de générer une réponse magnétique à partir d'objets amagnétiques. La solution proposée est un milieu composé de résonateurs conducteurs (circuits RLC), sensibles au champ électrique, ayant une forme d'anneaux ouverts (« split-ring resonators » - SRR) de taille inférieure à la longueur d'onde d'utilisation. Sous l'influence du champ électrique, les électrons de conduction des SRR se mettent en mouvement ce qui entraîne l'apparition d'un moment magnétique, et donc une modification de la valeur de la perméabilité magnétique du système (Figure 6).

Si la fréquence de l'onde se rapproche de la fréquence naturelle d'oscillation des SRR ($LC\omega_0^2=1$), alors le système entre en résonance et la perméabilité magnétique peut atteindre des valeurs négatives.

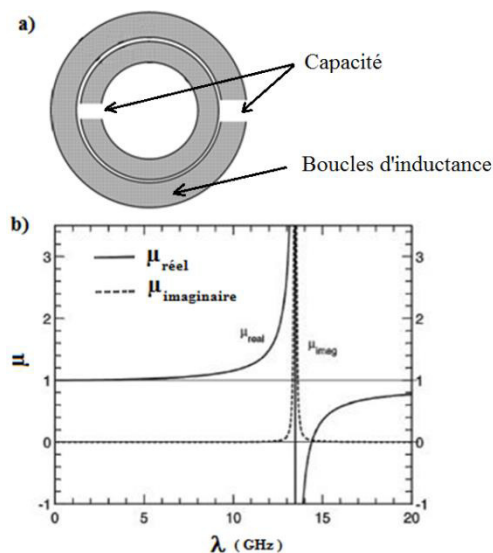


Figure 6: a) Schéma du premier SRR imaginé par John Pendry [3] b) Modification théorique de la perméabilité magnétique en fonction de la fréquence de l'onde excitatrice.



Figure 7: Photographie du premier métamatériau à indice de réfraction négatif réalisé par l'équipe de David Smith en 2000.

Ce premier métamatériau, fonctionnant dans le domaine des micro-ondes, permet de vérifier les prédictions de Viktor Veselago et de mettre en évidence le phénomène de réfraction négative.

1.1.3 Applications

Les travaux de Smith et Pendry ouvrent la voie de la science des métamatériaux. Le domaine devient rapidement très dynamique et de nombreuses applications sont imaginées pour ces nouveaux matériaux. Nous en présenterons ici deux des plus anciennes et emblématiques, à savoir la superlentille et le camouflage électromagnétique.

a) Superlentille

Lorsque l'on cherche à observer l'infiniment petit avec de la lumière visible, on se heurte au problème de la limite de diffraction (critère de Rayleigh : résolution $\leq \lambda/2$). En effet si les objets à observer sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, ou plus petits, le rayonnement est fortement diffracté et par conséquent l'image observée est floue. Une première façon de contourner ce problème est de travailler avec un rayonnement plus énergétique (i.e. de plus faible longueur d'onde), comme par exemple dans la microscopie électronique. Toutefois, l'avènement des métamatériaux a relancé l'idée de superlentilles pouvant permettre de résoudre des détails inférieurs à la longueur d'onde et donc observer, grâce à un rayonnement électromagnétique visible, des objets nanométriques. L'idée développée théoriquement par Pendry [4] est de focaliser le champ lointain, de transporter et d'amplifier la partie évanescente du champ en utilisant une lentille plane d'indice de réfraction égale à -1. Les superlentilles proposées par Pendry sont métalliques et pourraient offrir de nombreuses améliorations dans le domaine de l'imagerie. C'est une application des métamatériaux à indice négatif.

En 2005, Fang [5] réalise une lentille métallique donnant accès à une résolution sub-longueur d'onde (Figure 8) bien que son dispositif expérimental ne possède pas d'indice de réfraction négatif. L'image est gravée dans une couche de chrome de 50 nm d'épaisseur au dessus de laquelle sont déposées une couche de polymère de 40 nm puis une couche d'argent. L'image de l'objet est enregistrée par une photosensible en contact avec la face supérieure de la couche d'argent (Figure 9).

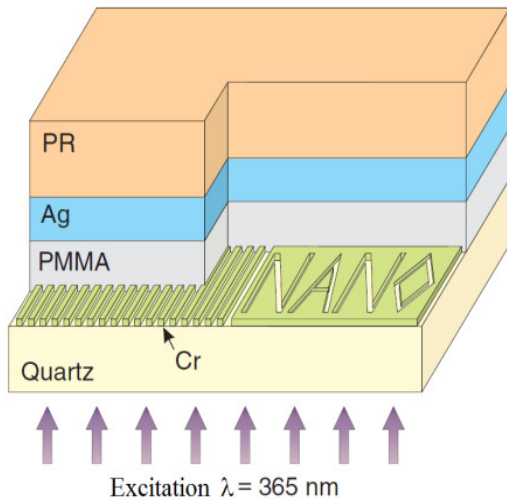


Figure 8: Schéma de l'expérience de superlentille de Fang [5].

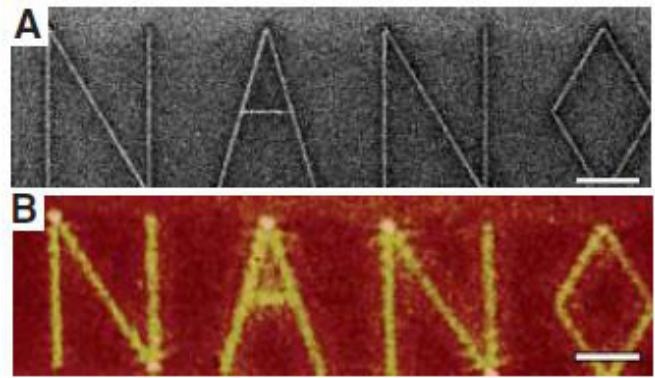


Figure 9 : a) Objet réalisé par sonde ionique focalisée b) image réalisée par un rayonnement visible au travers de la superlentille métallique de Fang [5].

b) Camouflage électromagnétique

Application emblématique associée aux métamatériaux proposée par Pendry en 2006 [6], le camouflage électromagnétique est une application pour les métamatériaux d'indice compris entre 0 et 1. L'idée est de proposer un matériau peu absorbant (afin de ne pas atténuer l'onde d'incidence), présentant un gradient d'indice, de manière à dévier les ondes électromagnétiques autour d'un objet (Figure 10).

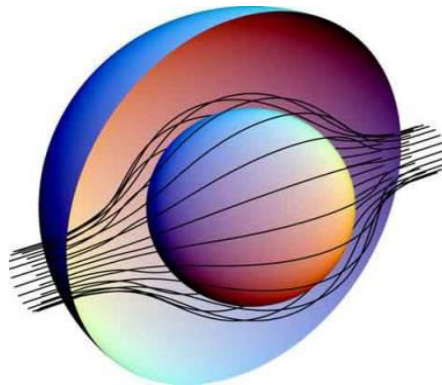


Figure 10 : Schéma du dispositif de camouflage électromagnétique proposé par Pendry [6].

Ainsi, ces dernières ressortent identiques à l'onde incidente, rendant l'objet invisible à un observateur extérieur. Toutefois les métamatériaux fonctionnant aujourd'hui seulement sur d'étroites bandes de longueurs d'ondes, cette application ne semble pas envisageable sur la gamme du visible dans un avenir proche. Cette prévision est mise en pratique par Smith dans le domaine des micro-ondes avec un métamatériau multicouche constitué d'un ensemble de films circulaires sur lesquels ont été gravés des résonateurs magnétiques (Figure 11) à partir

d'un film de cuivre. Le format des résonateurs évolue régulièrement entre le cercle intérieur et le cercle extérieur, leur conférant donc des résonances magnétiques différentes. De ce fait, le guidage de l'onde électromagnétique se fait grâce à la modulation de l'indice au sein du matériaux.

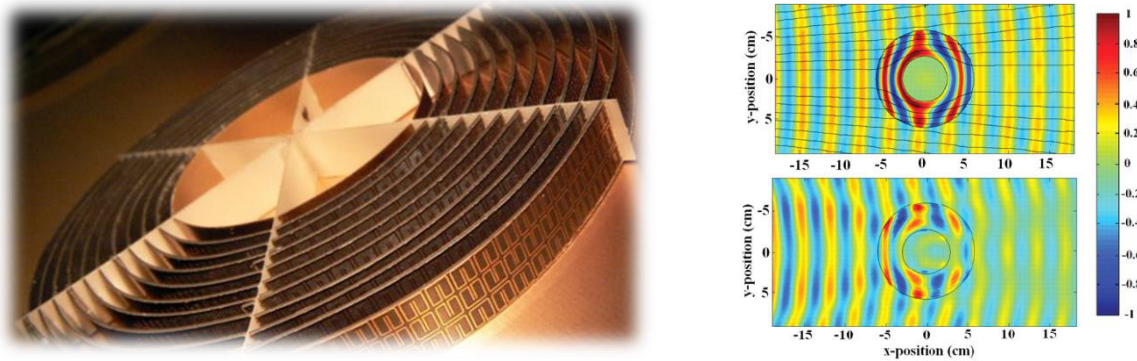


Figure 11 : A gauche : Photographie du premier métamatériau pour l'invisibilité.
A droite : Simulation (en haut) et données expérimentales (en bas) de la propagation d'une onde électromagnétique au travers d'un métamatériau pour l'invisibilité. La variation de couleur représente l'amplitude de l'onde électromagnétique.

1.2 Résonance plasmon

Les métamatériaux sont donc constitués de résonateurs. Si les SRR sont les premiers résonateurs à avoir été utilisés historiquement, ce ne sont pas les seuls. En effet, les nanoparticules métalliques présentent un phénomène de résonance particulier, la résonance plasmon, que nous allons décrire dans cette partie, qui peut également permettre la réalisation de métamatériaux.

1.2.1 Définition

Les métaux nobles possèdent deux types d'électrons, les électrons de valence et les électrons de conduction. Dans les domaines de fréquence du visible et du proche infrarouge, les électrons de conduction des métaux nobles peuvent être considérés comme quasi libres et donc indépendants du noyau atomique. Les électrons de conduction forment alors un gaz d'électrons délocalisés dans le métal. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, les électrons oscillent autour de leur position d'équilibre et génèrent une polarisation locale du métal.

Les propriétés électroniques des métaux autorisent la propagation d'ondes électromagnétiques à l'interface métal-diélectrique. Ces ondes, dites plasmon de surface propagatif, se propagent parallèlement à la surface et leur intensité est évanescence dans les deux milieux adjacents.

Ces ondes, couplées au déplacement des électrons, ont une amplitude maximale à une fréquence de résonance particulière qui correspond à la fréquence propre d'oscillation du gaz d'électrons (ou plasma). La dissipation est alors maximale et l'onde est très fortement absorbée. Ce phénomène est utilisé principalement en biologie pour la détection de marqueurs adsorbés sur une surface fonctionnalisée.

Les nanoparticules métalliques peuvent également être le siège d'oscillations de type plasmon (Figure 12). Dans ce cas, les oscillations ne se propagent pas mais restent localisées sur la particule, on parle de plasmon de surface localisé. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction du métal, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille et la forme des nanoparticules métalliques, ainsi que leur environnement chimique. Cela permet une grande capacité de modulation des propriétés optiques des nanoparticules utilisées en tant que résonateurs. La présence d'une résonance plasmon est généralement révélée par un fort pic d'absorption de la lumière par un ensemble de nanoparticules à la fréquence de résonance.

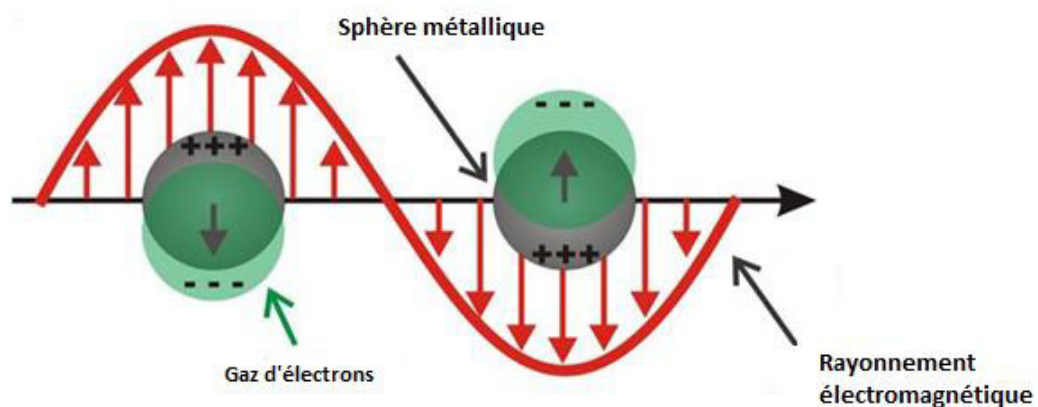


Figure 12: Illustration de l'excitation de résonances plasmons de surface localisées de nanoparticules sphériques.

Grâce à cet effet de résonance plasmon localisée (LSPR), les nanoparticules de métaux nobles constituent les résonateurs de base des matériaux synthétisés et étudiés dans cette thèse. Ce phénomène est à l'origine des couleurs du vase de Lycurgus décrites plus haut.

1.2.2 Théorie de Mie

La résolution analytique exacte du problème de la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule sphérique est réalisée par Gustav Mie en 1908. La théorie de Mie permet

d'exprimer le champ électromagnétique diffusé et le champ électromagnétique à l'intérieur d'une sphère illuminée par une onde plane :

$$\vec{E}_{int} = \sum_{m=1}^{\infty} E_m (c_m \vec{M} - i d_m \vec{N}) \quad \vec{E}_{dif} = \sum_{m=1}^{\infty} E_m (i a_m \vec{M} - b_m \vec{N}) \quad (1.1)$$

- E_{dif} est le champ électrique diffusé par la sphère
- E_{int} est le champ électrique à l'intérieur de la sphère
- m est l'ordre multipolaire
- $E_m = i^m E_0 \frac{(2m+1)}{m(m-1)}$ où E_0 est l'amplitude du champ incident
- \vec{M} et \vec{N} sont les vecteurs harmoniques de la solution de l'équation d'onde
- a_m, b_m, c_m , et d_m sont les coefficients de Mie

L'expression analytique de ces champs est une série infinie qui dépend des coefficients a_m, b_m, c_m , et d_m appelés coefficients de Mie multipolaires d'ordre m .

Si l'on se place dans l'approximation dipolaire, c'est-à-dire que les dimensions des particules considérées sont très petites devant la longueur d'onde, alors l'amplitude et la phase du champ sont considérées comme étant uniformes dans le volume de la particule. Il en résulte que le coefficient de Mie a_1 suffit pour décrire la réponse du système:

$$a_1 = - \frac{i 2 \tau^3 n^2 - 1}{3 n^2 + 2} \quad (1.2)$$

$n = n_p/n_h$ est l'indice de réfraction relatif où n_p est l'indice de réfraction de la particule et n_h celui du milieu hôte

$\tau = k_h r = \frac{2 \pi n_h}{\lambda} r$ où k_h est le vecteur d'onde de l'onde incidente, λ la longueur d'onde, et r le rayon de la particule

Cette expression est caractéristique d'un phénomène de résonance. Ce dernier se produit lorsque le dénominateur s'annule, c'est-à-dire lorsque $n^2 = -2$. Sachant que pour les matériaux considérés la perméabilité magnétique est égale à 1 et que $n = \sqrt{\epsilon \mu}$, alors la condition de résonance peut s'écrire sous la forme :

$$\epsilon_p = -2\epsilon_h \quad (1.3)$$

Si le milieu hôte est un diélectrique (ex : air, eau, éthanol, silice) sa permittivité électrique est un réel positif. Pour qu'il y ait résonance il faut alors que $\text{Re}(\epsilon_p)$ soit négatif. Pour les longueurs d'ondes du visible, cette condition est respectée par certains métaux, comme l'or, l'argent ou le cuivre : c'est la résonance plasmon. Il apparaît que la position spectrale de la résonance est fonction du type de métal utilisé et de son environnement. A noter que si l'on sort du cadre de l'approximation dipolaire, il faut tenir compte de l'expression complète de Mie et de nouvelles conditions de résonance apparaissent.

La section efficace d'extinction σ_{ext} représente le rapport entre l'énergie prélevée par une sphère et le flux d'énergie du faisceau incident. Il s'agit d'une surface fictive qui représente la surface active de la particule et permet de caractériser la capacité d'une particule à absorber et diffuser le rayonnement électromagnétique. Elle se décompose en deux termes décrivant la partie liée à l'absorption de la particule et à sa diffusion :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (1.4)$$

La théorie de Mie permet de prédire les comportements d'absorption et de diffusion des particules. Si l'on reste dans l'approximation dipolaire, alors l'expression des sections efficaces est la suivante:

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{18\pi}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_p'' \varepsilon_h^{3/2}}{(\varepsilon_p' + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_p''^2} \quad (1.5)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \varepsilon_h^2 \cdot \frac{(\varepsilon_p' - \varepsilon_h)^2 + \varepsilon_p''^2}{(\varepsilon_p' + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_p''^2}$$

- ε_p' est la partie réelle de la permittivité diélectrique de la particule
- ε_p'' est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la particule
- ε_h est la permittivité diélectrique du milieu hôte
- r est le rayon de la particule
- λ est la longueur d'onde du rayonnement

Il est alors possible de prédire le comportement d'un lot de particules lors d'une expérience de spectrophotométrie en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \sigma_{ext} \cdot N_{NP} \cdot l \cdot \ln 10 \quad (1.6)$$

- A_λ est l'absorbance (ou densité optique) de l'échantillon
- I et I_0 sont respectivement l'intensité transmise par l'échantillon et l'intensité de l'onde incidente
- σ_{ext} est la section efficace d'extinction
- N_{NP} est le nombre de nanoparticules par unité de volume
- l est la distance parcourue par le faisceau (largeur de la cuve utilisée lors de la mesure)

1.2.3 Effets des pertes sur la résonance plasmon

Comme expliqué précédemment, la résonance plasmon d'une nanoparticule naît du déplacement des électrons de conduction causé par le champ électrique excitateur qui entraîne la polarisation de la particule. La polarisabilité α est donc une grandeur physique pertinente pour décrire les phénomènes plasmoniques au niveau de la particule. Il s'agit d'une grandeur

microscopique qui relie le moment dipolaire \vec{p} de la nanoparticule au champ électrique local \vec{E}_{loc} selon l'expression :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc} = (\alpha' + i\alpha'') \vec{E}_{loc} \quad (1.7)$$

C'est une grandeur complexe, on note α' sa partie réelle et α'' sa partie imaginaire. On peut alors exprimer la polarisabilité de la nanoparticule en fonction des permittivités diélectriques relatives du métal qui la compose et du milieu hôte. Par exemple, pour une sphère, dans l'approximation dipolaire, la polarisabilité s'écrit [7]:

$$\alpha = 4\pi r^3 [\varepsilon'_h + i\varepsilon''_h] \cdot \frac{[\varepsilon'_p - \varepsilon'_h] + i[\varepsilon''_p - \varepsilon''_h]}{[\varepsilon'_p + 2\varepsilon'_h] + i[\varepsilon''_p + 2\varepsilon''_h]} \quad (1.8)$$

- ε'_p est la partie réelle de la permittivité diélectrique de la particule
- ε''_p est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la particule
- ε'_h est la partie réelle de la permittivité diélectrique du milieu hôte
- ε''_h est la partie réelle de la permittivité diélectrique du milieu hôte

Sur la figure 13 sont simulées les parties réelles et imaginaires de la polarisabilité dans le cas de nanoparticules d'argent de 10 nm de rayon, en suspension dans l'eau, en fonction de l'énergie du rayonnement incident.

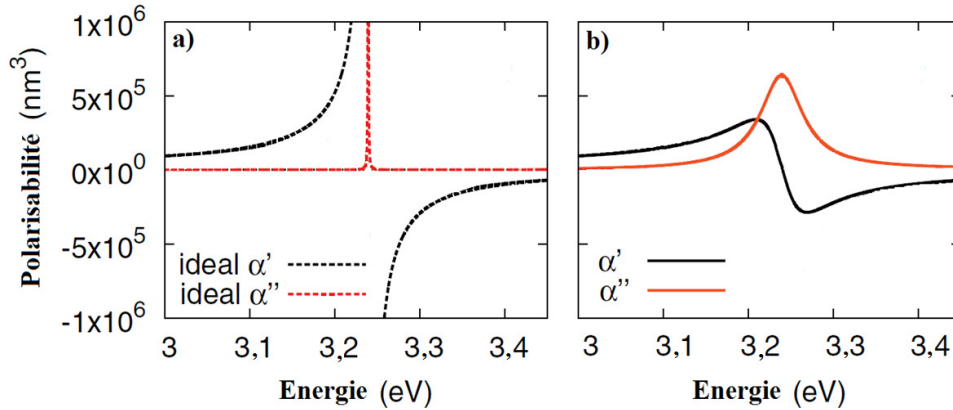


Figure 13: Simulation de la polarisabilité de nanoparticules d'argent de 10 nm de rayon dans l'eau. a) cas idéal (sans perte) et b) cas réel (avec pertes).

La fonction prend en compte les valeurs expérimentales des permittivités diélectriques de l'argent et de l'eau. Le cas a) est un cas imaginaire où les pertes énergétiques ne sont pas prises en compte, le cas b) est la simulation classique du problème.

De façon mathématique, la prise en compte des pertes d'énergie d'un système se fait au travers de la partie imaginaire de la fonction. Pour obtenir la polarisabilité d'une nanoparticule ne présentant aucun phénomène de perte, les valeurs des parties imaginaires des

permittivités diélectriques sont donc fixées artificiellement à 0. Le cas a) représente donc le cas du plasmon idéal. A la fréquence de résonance, les variations des paramètres physiques sont extrêmes, la partie réelle de la polarisabilité diverge et tend vers des valeurs infinies, et la partie imaginaire est un pic de Dirac centré sur la fréquence de résonance. Dans un tel système, les électrons absorbent l'énergie incidente sans perte et l'amplitude de l'oscillation diverge. C'est un cas physiquement impossible puisqu'il y a nécessairement des pertes ohmiques, des collisions électrons-électrons, électrons-défaut etc. Dans le cas b) la simulation prend en compte les valeurs expérimentales des permittivités diélectriques, et par conséquent les pertes. La partie réelle devient une fonction continue, et la variation de polarisabilité à la fréquence de résonance est moindre. De façon générale un système qui présente moins de pertes présentera une variation plus importante des paramètres physiques à la résonance et sera donc un meilleur résonateur pour la fabrication de métamatériaux. Toutefois les parties réelle et imaginaire de la fonction étant mathématiquement reliées par la relation fondamentale de Kramers-Kronig, une forte variation de la partie réelle entrainera toujours la présence d'un pic (absorption) de la partie imaginaire.

1.2.4 Influence de la morphologie des particules et de l'environnement

a) La taille

L'équipe de Liz-Marzán [8] publie en 2006 une étude complète sur l'effet de la variation de taille des nanoparticules sur la fréquence de la résonance plasmon. Le résultat à retenir est que plus le diamètre de la nanoparticule est grand, plus la fréquence de résonance plasmon sera déplacée vers les grandes longueurs d'onde (Figure 14). Il est donc possible d'ajuster les propriétés optiques des objets en fonction des applications souhaitées dès leur synthèse.

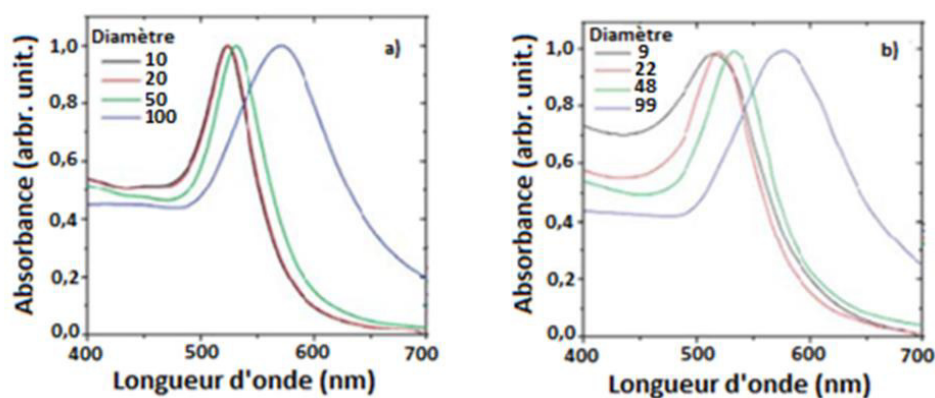


Figure 14: Spectres UV-visible de sphères d'or de diamètre variable a) spectres calculés b) spectres expérimentaux

b) La forme

La forme des nanoparticules est également un facteur à prendre en compte. En effet selon la géométrie de la nanoparticule, il peut exister de nouveaux modes de résonance. Les travaux de Chen *et al.* [9], réalisés sur de nombreuses géométries comme des cubes, des étoiles, des bâtonnets, et des bipyramides, présentent les différents types de spectres observables (Figure 15) en fonction de la géométrie des nanoparticules.

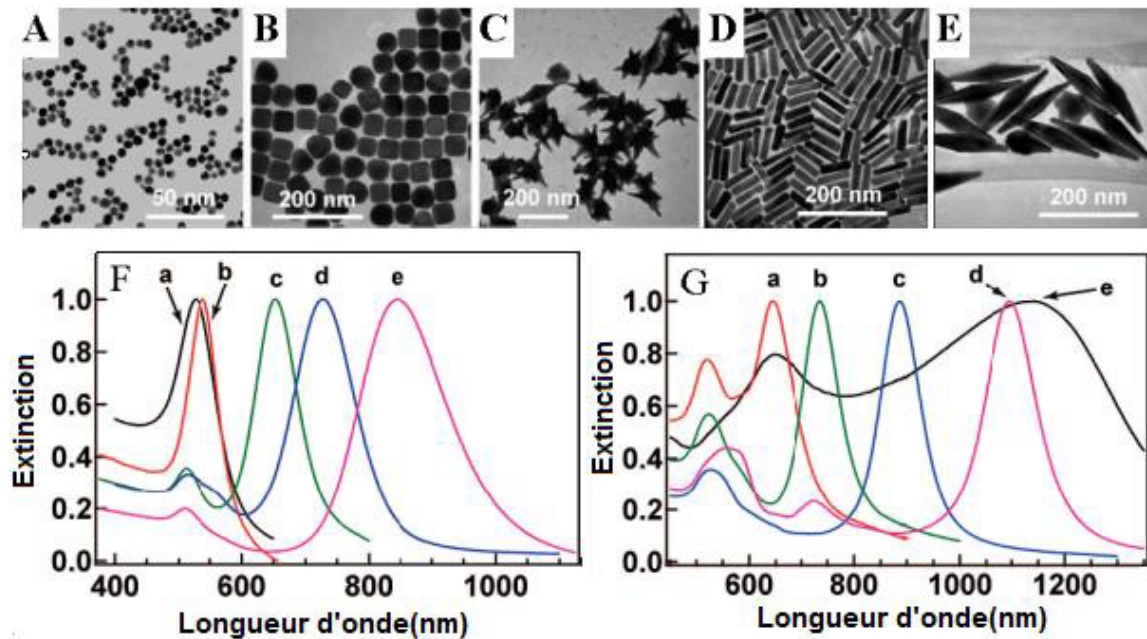


Figure 15 : Clichés MET et spectres UV-visible de nanoparticules d'or de formes et de tailles différentes: nano-sphères (A, F-a), nano-cubes (B, F-b), nano-étoiles (C, G-e), nano-bâtonnets avec des rapports d'aspect de 2,4, 3,4 et 4,6 (D, F-c, d, e respectivement) et nano-bipyramides avec des rapports d'aspect de 1,5, 2,7, 3,9, 4,7 (E, G-a, b, c, d respectivement)

On observe sur la figure 15 que certaines géométries entraînent l'apparition de nouveaux pics d'absorption. Cet effet s'explique par la présence de différentes grandeurs caractéristiques dans l'objet qui entraîne deux modes plasmons différents. Le phénomène se comprend très bien dans le cas des nanobâtonnets (voir Figure 16). En effet, selon la position de l'objet par rapport au champ électrique, la résonance plasmon est soit transverse, soit longitudinale. La résonance plasmon transverse a lieu selon l'épaisseur du nano-bâtonnet qui est l'axe court, c'est donc la résonance qui se produit à plus basse longueur d'onde. La résonance plasmon longitudinale a lieu selon la longueur du nanobâtonnet et engendre donc un pic caractéristique à plus grande longueur d'onde.

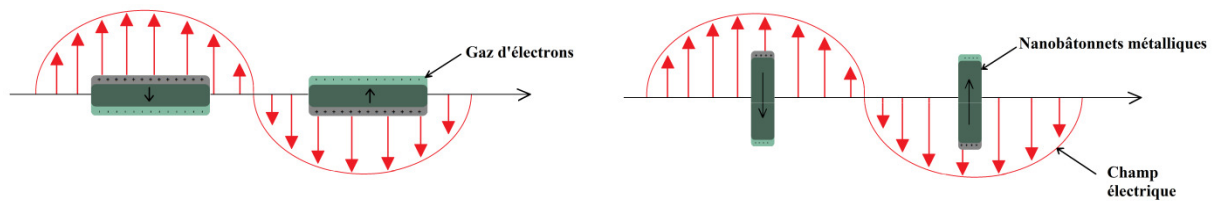


Figure 16 : Schéma représentatif de l'oscillation des électrons dans un nanobâtonnet métallique. La résonance plasmon a lieu soit selon l'axe long de l'objet (mode longitudinal), soit selon l'axe court (mode transverse), en fonction de la position de l'objet par rapport au champ électrique.

c) L'environnement

De manière générale toute modification de l'environnement influe sur la permittivité électrique perçue par la nanoparticule et entraîne un décalage de la fréquence de résonance plasmon. Un des cas les plus traités, de par les nombreuses applications qui en découlent, est celui des nanoparticules métalliques enrobées de silice. Là encore les travaux de Liz-Marzán font référence [10]. Différents lots de nanoparticules de type cœur écorce, tous ayant un cœur d'or de 162 nm mais une couche de silice d'épaisseur variable comprise entre 0 et 155 nm ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur la figure 17, on observe une double résonance qui est due à la taille importante des nanoparticules. La résonance dans le proche infrarouge correspond au mode dipolaire des nanoparticules, c'est-à-dire la résonance de premier ordre de la théorie de Mie, alors que la résonance aux plus basses longueurs d'onde correspond au mode quadripolaire, c'est-à-dire la résonance de second ordre de la théorie de Mie.

La déposition d'une épaisseur de seulement 8 nm de silice conduit à une augmentation de l'indice de réfraction local autour des particules d'or. En effet, la silice amorphe a un indice de réfraction plus élevé ($n = 1,46$) que celui du solvant (2-propanol, $n = 1,38$), et cela produit un décalage de 9 nm dans le rouge de la résonance dipolaire (de 739 à 748 nm), mais affecte seulement légèrement la position de la résonance quadripolaire (décalage de 3 nm, de 554 à 557 nm).

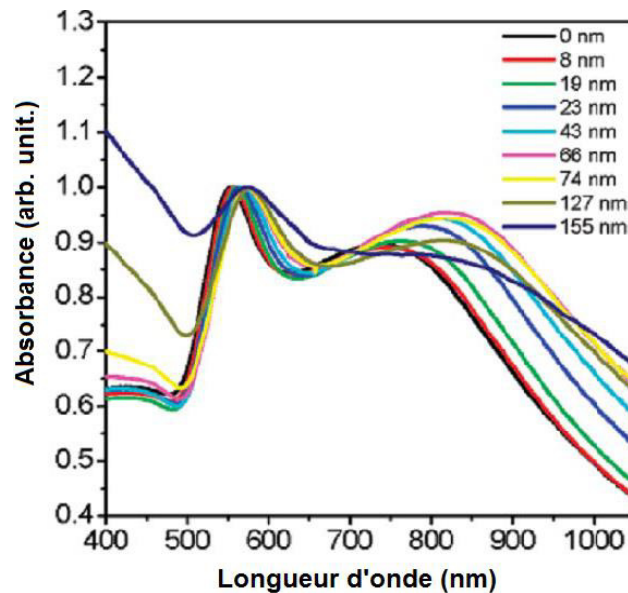


Figure 17 : Spectres UV-visible-proche IR de nanoparticules sphériques d'or, de 162 nm de diamètre, recouvertes avec des épaisseurs de silice variables (de 0 à 155 nm)

Cette plus grande sensibilité à l'indice de réfraction moyen du dipôle par rapport au quadripôle a également été signalée pour d'autres systèmes métalliques colloïdaux, tels que des sphères d'argent [11] et des décaèdres d'or [12]. On remarque également sur la figure 18 que plus l'épaisseur de silice augmente plus le décalage vers le rouge des deux modes devient grand, atteignant respectivement des longueurs d'onde de résonance de 820 et 574 nm pour les modes dipolaires et quadripolaires lorsque l'épaisseur de la couche de silice est de 74 nm.

1.3 Fabrication de métamatériaux

1.3.1 Fabrication de métamatériaux par voie « Top-down »

Comme énoncé précédemment, la fabrication des métamatériaux nécessite la création de nombreux résonateurs artificiels de taille très inférieure à la longueur d'onde d'utilisation. La voie de fabrication dite « top-down » consiste à graver ces résonateurs à partir d'un matériau macroscopique par ablation/modification de la matière. Cette méthode de fabrication est, historiquement, celle qui a permis la fabrication des premiers métamatériaux. Sous cette appellation se cache en réalité un ensemble de techniques différentes, dont seules certaines remplissent les critères nécessaires à la fabrication de métamatériaux (exemple : résolution).

La fabrication de métamatériaux utilisables dans le domaine du visible nécessite la réalisation de résonateurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui est bien inférieur à la résolution obtenue par photolithographie. La méthode standard adaptée aux métamatériaux est donc la lithographie par faisceau d'électrons [13]–[15] qui n'est pas soumise à la limite de

diffraction de la lumière et permet de graver des détails pouvant aller jusqu'au nanomètre. La lithographie électronique utilise un faisceau d'électrons qui doit être adressé précisément dans la zone de travail. Il s'agit, en pratique, d'un procédé purement sériel, et donc nécessairement long en comparaison d'une technique parallèle, comme la projection de masque utilisée en photolithographie et pour laquelle la surface entière est impressionnée simultanément. Cette technique permet la production de métamatériaux 2D (Figure 18), avec un indice ayant une partie réelle négative dans le visible comme l'ont démontré Dolling *et al.* [16] ($n'=-0,6$ à 780nm) et Chettiar *et al.* [17] ($n'=-0,9$ à 770nm). La lithographie électronique est donc une méthode de choix pour la fabrication de métamatériaux de par sa résolution et sa versatilité quant aux motifs réalisés, mais souffre d'un coût de fabrication élevé et de la petitesse des surfaces réalisables (typiquement $100\mu\text{m}^2$).

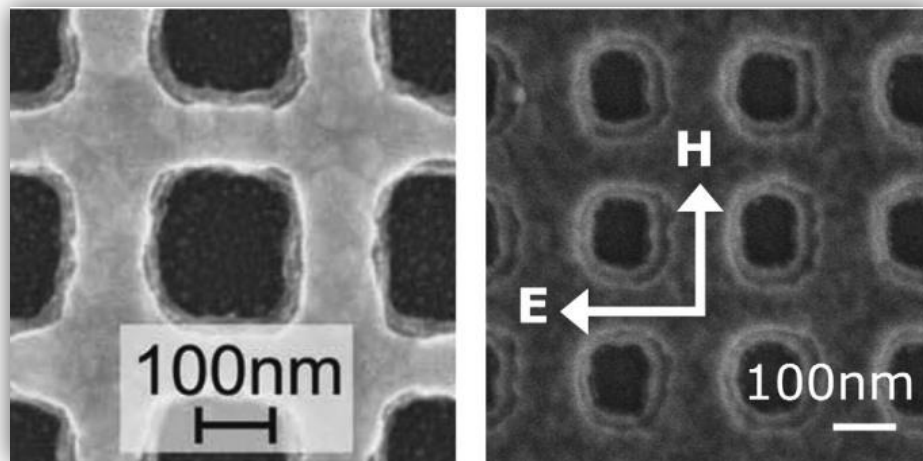


Figure 18: Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de « nanofishnets » fabriqués par lithographie électronique. A gauche : matériau réalisé par Dolling *et al.* [16]. A droite : matériau réalisé par Chettiar *et al.* [17].

La lithographie optique (ou photolithographie) est couramment utilisée par l'industrie des circuits imprimés et permet la réalisation de larges surfaces allant jusqu'au cm^2 . Toutefois, la résolution de cette technique est insuffisante (typiquement de l'ordre du μm) pour être utilisée pour la fabrication de métamatériaux fonctionnant dans le visible. Cependant, la technique est en constante évolution et la lithographie optique par interférence, une technique dérivée qui utilise les interférences entre plusieurs sources optiques, permet de réaliser des motifs d'une centaine de nanomètres [18] comme présenté dans la figure 19.

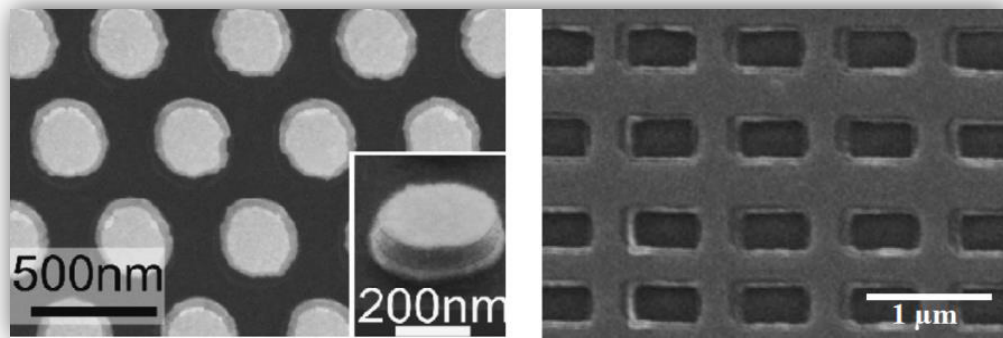


Figure 19 : Cliché MEB d'échantillons réalisés par lithographie optique par interférence. A gauche: Matériau composée de plots $\text{Au}(20\text{nm})\text{-MgF}_2(60\text{nm})\text{-Au}(20\text{nm})$ [22]. A droite : Structure « fishnet » de type $\text{Au}(30\text{nm})\text{-Al}_2\text{O}_3(60\text{nm})\text{-Au}(30\text{nm})$ [24].

Jusqu'à présent cette technique a permis la fabrication de métamatériaux 2D à indice négatif, fonctionnant à une longueur d'onde de $2\text{ }\mu\text{m}$ [19], [20]. La lithographie optique par interférence est une technique présentant un grand intérêt pour la fabrication de métamatériaux 2D car elle est moins chère que la lithographie électronique, ne nécessite pas de travailler en salle blanche, et permet d'obtenir des surfaces importantes (de l'ordre du cm^2) [19], [21], [22]. Toutefois elle ne permet pas la création de motifs complexes.

La nano-impression lithographique (« nanoimprint lithography ») [23] est autre technique prometteuse pour la fabrication à grande échelle de métamatériaux à indice négatif. Ici les motifs sont transférés à partir d'une empreinte réalisée par déformation mécanique de la résine au travers d'un masque plutôt que par un rayonnement lumineux ou électronique. Ainsi, la résolution de la technique n'est pas limitée par la longueur d'onde de la source et est fixée par la résolution du masque. De plus, il s'agit d'un procédé parallèle à fort débit, permettant de réaliser de grandes surfaces à faible coût. Toutefois, les meilleurs matériaux réalisés fonctionnent pour le moment dans l'infrarouge, avec une structure « fishnet » métal-diélectrique-métal présentant une valeur de n' négative : $n' = -1,6$ à $1,7\mu\text{m}$ [25].

Les techniques qui viennent d'être discutées sont adaptées à la réalisation de métamatériaux 2D, autrement appelés métasurfaces, mais il est également possible de réaliser par lithographie des métamatériaux 3D. Les simulations de Zhang *et al.* [26], prédisant qu'il est possible de réaliser un métamatériau électromagnétique optique à faible pertes à partir d'un empilement de couches de métal-diélectrique perforées (100 à 200 couches), ont motivé la recherche dans ce domaine. Un métamatériau composé de sept couches a été réalisé par Dolling *et al.* [27] (Figure 20) en combinant lithographie électronique, déposition de métal/diélectrique, et un procédé de « lift-off » permettant l'empilement des blocs fonctionnels.

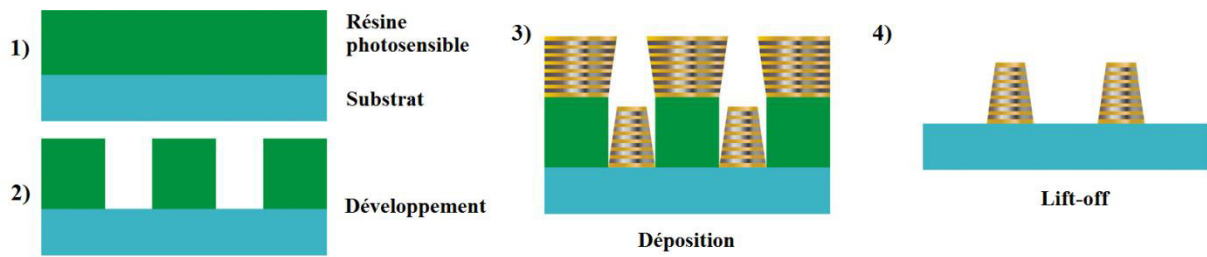


Figure 20 : Procédure de fabrication du métamatériau réalisé par Dolling et al. [27]

Les performances mesurées sont proches des valeurs théoriques attendues et l'indice optique est estimé à $n'=-1$ à $1,4\mu\text{m}$. Cette réalisation est un premier pas vers l'élaboration de métamatériaux 3D même si la procédure représente une limitation majeure, car la procédure impose aux objets un angle de 10° par rapport à la normale du substrat, qui limite le nombre de couches déposées, et donc l'épaisseur finale.

La photopolymérisation à deux photons est une technique très utilisée ces dernières années pour la réalisation de structures 3D [28], [29]. Cette technique est basée sur la polymérisation d'un matériau à partir de procédés non linéaires multiphotoniques qui se produisent au point focal d'un laser, offrant ainsi un contrôle spatial. C'est une technique 3D par essence contrairement aux techniques de gravure par faisceau direct. De plus, les matériaux polymères ainsi créés peuvent ensuite servir de moule pour la fabrication de structures métalliques 3D par dépôt auto-catalytique [30]–[32] comme on peut le voir sur la figure 21.

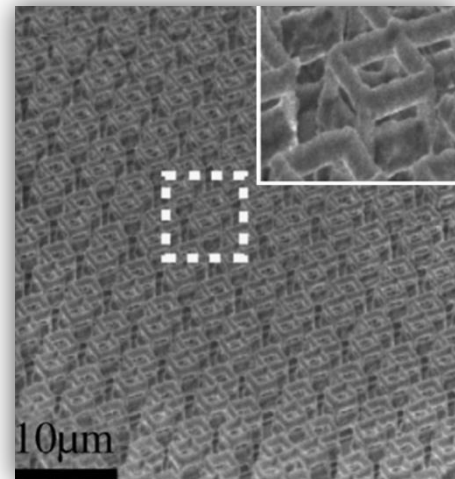


Figure 21 Cliché MEB : a) de cages cubiques autoportées réalisées par photopolymérisation à deux photons [31].

On note également l'émergence de nouvelles techniques destinées à la création de structures 3D comme la gravure par faisceau d'électron direct [33] qui permet d'obtenir des matériaux multicouches avec une résolution de 80 nm environ en utilisant un faisceau d'électrons pour provoquer le frittage de nanoparticules, ou encore la déposition chimique en phase vapeur [34].

1.3.2 Fabrication de métamatériaux par voie « Bottom-up »

a) Synthèse des résonateurs

Les techniques de fabrication « bottom-up » des métamatériaux sont plus récentes et ont été développées pour répondre aux deux grands problèmes rencontrés par les méthodes « top-down », à savoir la difficulté de réaliser des matériaux 3D et le coût de fabrication trop élevé. L'idée est de réaliser par voie chimique les unités résonantes (voir Chapitre 2) pour ensuite les assembler et former un matériau.

Un des résonateurs les plus utilisés est la particule sphérique, que ce soit pour des raisons de synthèse chimique ou pour des raisons de propriétés physiques. En effet, la théorie de Mie permet de prédire exactement les interactions entre une onde électromagnétique et une particule sphérique, qu'elle soit métallique ou diélectrique. Un ensemble de nanoparticules sphériques résonantes vont modifier la permittivité diélectrique du milieu hôte et permettre la création de métamatériaux. S'il s'agit d'un objet diélectrique alors les conditions de résonance de Mie sont très contraignantes quant au diamètre des objets et au contraste de permittivité entre l'inclusion et le milieu hôte. Les particules diélectriques sont utilisées en général pour leur résonance dans le terahertz. Les nanoparticules métalliques présentent quant à elles une résonance de type plasmon, également décrite par la théorie de Mie, qui se situe dans le domaine du visible (pour l'or, l'argent et le cuivre). D'autres résonateurs de morphologie plus complexe existent, mais leurs propriétés ne sont pas toujours bien décrites par les théories classiques.

De nombreux travaux théoriques décrivent les résonances diélectriques et magnétiques des métamatériaux basés sur les résonances de Mie [35]–[41]. En général, les résonateurs sont des sphères diélectriques incorporées dans un milieu hôte de permittivité négative. Par exemple, Seo *et al.* utilisent des sphères diélectriques de phosphure de gallium dans une matrice de césium et prévoient numériquement le phénomène de réfraction négative [42]. Il existe également des variantes utilisant deux types de sphères diélectriques différentes, créant respectivement la permittivité négative et la perméabilité négative [36], [37]. Certains travaux théoriques prévoient un indice négatif pour les matériaux réalisés à partir de nanoparticules cœur-écorce diélectriques [43], [44]. Toutefois, ces matériaux ne permettent pas de travailler dans le domaine du visible, bien que certains travaux, comme ceux de Rockstuhl *et al.*, présentent des fréquences d'utilisation qui s'en approchent [45]. On observe que les métamatériaux basés sur les résonances de Mie, bien qu'abondants dans les études théoriques,

ne présentent que peu de cas expérimentaux. Cela s'explique par le fait que ces matériaux doivent remplir deux conditions simultanément, à savoir que la longueur d'onde dans la matrice soit grande devant le diamètre des inclusions (condition d'homogénéisation) mais également que la longueur d'onde dans l'inclusion soit de l'ordre du diamètre de celle-ci (condition de résonance). Ceci est équivalent à dire qu'il faut que l'indice des inclusions soit très grand devant l'indice du milieu hôte (au moins d'un facteur 10), ce qui est impossible à ce jour dans le domaine du visible.

Le cas le plus courant est donc celui des métamatériaux réalisés à partir de nanoparticules métalliques. En effet les techniques chimiques sont très développées dans ce domaine et permettent de réaliser un grand nombre de géométries différentes et ainsi de contrôler parfaitement les fréquences de résonance (Figure 15). De plus, les progrès de la nanochimie permettent de réaliser des résonateurs de quelques nanomètres qui présentent alors une résonance plasmon dans le domaine du visible. Toutefois, la majorité des métamatériaux réalisés par voie bottom-up ne présentent à l'heure actuelle que des résonances de type diélectriques, et il reste encore des progrès à faire pour fabriquer un équivalent aux SRR, c'est-à-dire des résonateurs magnétiques aux fréquences optiques.

On note toutefois des avancées comme les particules « framboises » suggérées par Simovski et Tretyakov [46], inspirés des travaux d'Alù *et al.* [47], composées d'un cœur diélectrique sur lequel sont greffés des satellites plasmoniques.

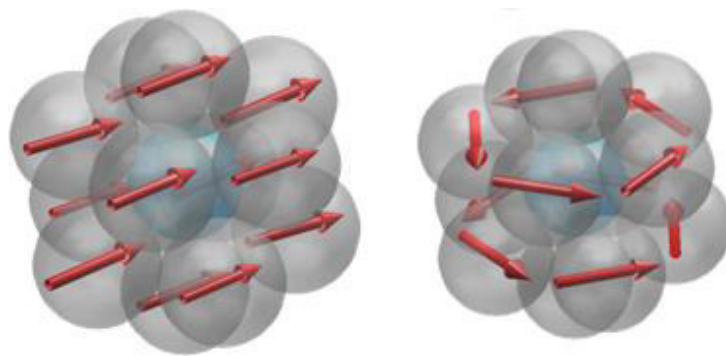


Figure 22 : Schéma des modes d'excitation diélectrique (à gauche) et magnétique (à droite) de particules « framboise ».

La théorie montre que ces objets peuvent avoir deux modes de résonance différents ; le premier est l'excitation plasmonique diélectrique des satellites, le second est un mode collectif générant une boucle de courant, et donc du magnétisme (Figure 22).

Les travaux expérimentaux de Mühlig *et al.* [48] et Sheikholeslami *et al.* [49] ont permis de mettre en évidence l'existence de ces modes sur des objets en solution. L'assemblage de ces

particules en un matériau n'a pas encore été réalisé et présente un réel challenge. Ces objets ouvrent la voie à la création de métamatériaux à indice négatif dans le domaine du visible par voie « bottom-up ».

b) Auto-assemblage de nanoparticules

Il existe un grand nombre de techniques permettant d'auto-assembler les particules issues de la chimie colloïdale. Cette partie présente les techniques couramment utilisées ainsi que leurs caractéristiques principales.

La sédimentation est une technique d'auto-assemblage où les particules sont laissées au repos dans un solvant adapté jusqu'à ce que l'effet de la pesanteur les fasse s'organiser [50] selon l'arrangement énergétique le plus favorable. Par exemple, pour des particules sphériques, il s'agit du réseau cubique face centrée [51]. Cette technique donne de très bons résultats sur des objets monodisperses de l'ordre d'une centaine de nm ou plus (voir Figure 23), mais nécessite des temps de sédimentation de plusieurs semaines (parfois plusieurs mois). La sédimentation est une technique extrêmement sensible à la monodispersité des particules. Un système polydisperse conduira en général à une structure comportant de nombreux défauts, et donc une compacité faible.

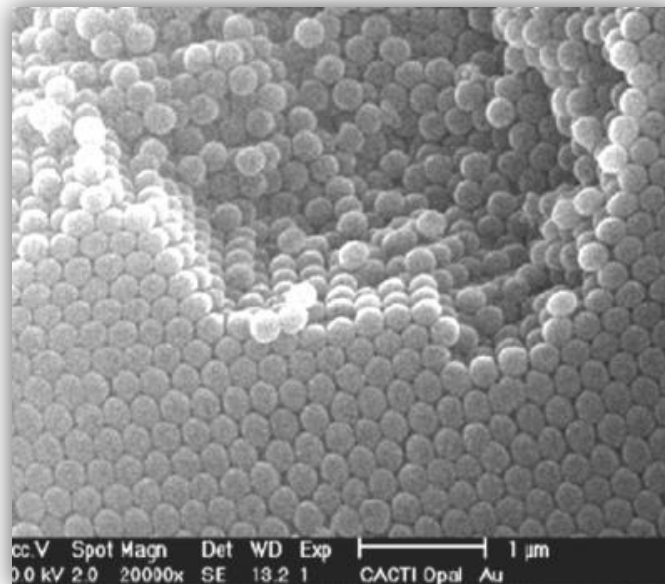


Figure 23 : Cristal de particules de Au@SiO₂ obtenu par sédimentation [52]. Diamètre des NPs = 225 nm

L'électrophorèse est une technique basée sur le déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique a été initialement mise au point pour la séparation et la caractérisation de molécules. Toutefois la variante mise au point par Holgado *et al.* [53]

permet l'assemblage de particules chargées. Pour cela, une suspension de particules chargées est placée entre deux électrodes. L'électrode inférieure, de charge opposée à celle des particules, est placée à proximité du substrat. Le contrôle de la vitesse de sédimentation se fait par la différence de potentiel entre les deux électrodes. Cette technique n'est donc utilisable que pour les particules présentant une charge de surface importante.

L'évaporation de solvant est la méthode la plus utilisée pour l'auto-organisation spontanée de nanoparticules. En général, la solution contenant les nanoparticules est déposée sur le substrat.

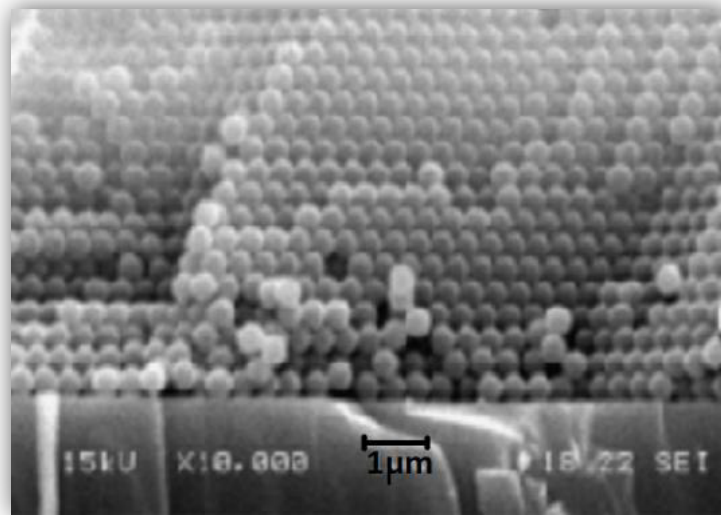


Figure 24 : Cristal de particules de polystyrène obtenu par évaporation horizontale [54]. Diamètre = 400 nm

Lorsque le solvant s'évapore, la concentration en particules augmente au niveau du front d'évaporation amplifiant les forces attractives entre les particules, ce qui entraîne la formation d'un réseau dense (Figure 24). Cette méthode de déposition est possible si la vitesse de diffusion des particules est inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant pour qu'il y ait bel et bien augmentation locale de la concentration en particules.

Le « spin-coating » permet une déposition plus rapide basée sur la force centrifuge. L'organisation de particules suivant cette voie a été mise au point par Mihi *et al.* [55] en s'appuyant sur les résultats de Jiang *et al.* [56]. Une goutte de suspension de particules est déposée sur un substrat. Lorsque celui-ci est mis en rotation, la force centrifuge entraîne l'étalement de la solution permettant aux particules de s'organiser à la surface grâce aux forces de cisaillement (Figure 25).

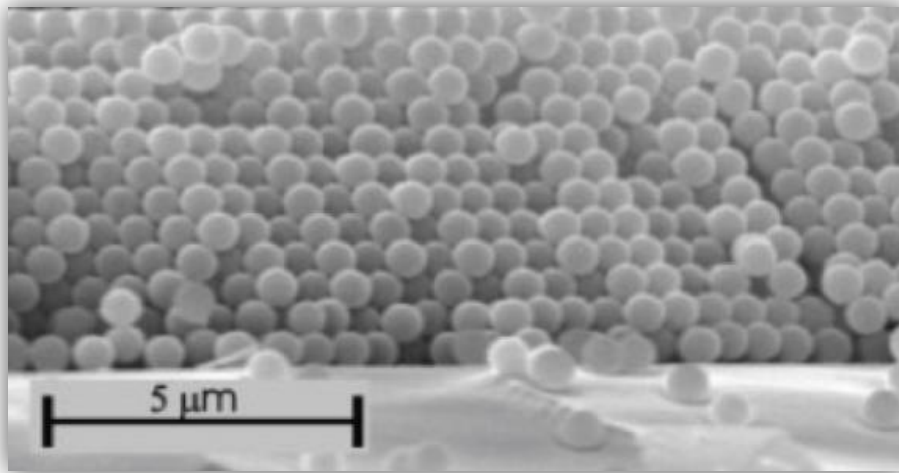


Figure 25 : Cristal de particules de SiO_2 obtenu par spin-coating [55]. Diamètre des NPs = 600 nm.

L'évaporation microfluidique [57] est une technique qui permet l'obtention de matériaux 3D, et n'est pas dépendante de la monodispersité des particules. Cette technique nécessite au préalable la fabrication d'une puce de polymère poreux dans lequel est gravé un canal micrométrique relié à un réservoir. La suspension est placée dans le réservoir puis est transportée par capillarité dans le canal microfluidique. Le solvant s'évapore au travers des parois poreuses du canal ce qui entraîne un accroissement de la concentration en particules, jusqu'à ce qu'une concentration critique soit atteinte et déclenche la formation d'un état dense. Cette technique présente l'avantage de créer des matériaux 3D macroscopiques, et de ne pas générer de pertes lors de l'assemblage. De plus, la surface supérieure des échantillons est toujours plane, ce qui est un point très important pour les caractérisations optiques des matériaux. Cette technique est utilisée lors de cette thèse pour la formation de matériaux macroscopiques et est détaillée dans le chapitre 3.

La technique de Langmuir-Blodgett permet l'assemblage de molécules amphiphiles [58]. Cette technique utilise l'interface entre un solvant (généralement l'eau) et l'air pour générer un film mono-couche à la surface du solvant qui est ensuite transféré sur un substrat [59]. Cette technique a été adaptée pour l'assemblage de nanoparticules (Figure 26), ceci sera explicité dans le chapitre 3, car il s'agit d'une des techniques d'auto-assemblage utilisées dans cette thèse.

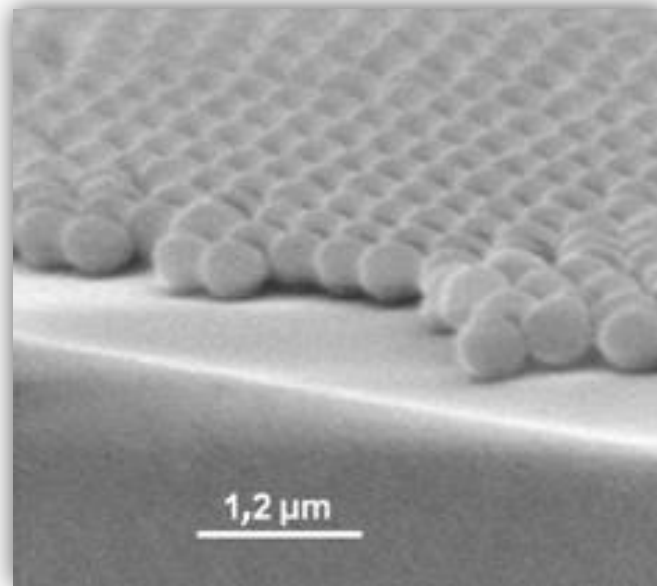


Figure 26: Monocouche de particules de SiO_2 obtenue par la technique de Langmuir-Blodgett [60].

Les avantages de cette technique sont le contrôle de l'épaisseur du matériau obtenu, l'arrangement des nanoparticules, le peu de défaut d'assemblage et surtout la large surface déposée (cm^2). Parmi les inconvénients, on peut noter la perte d'un grand nombre de particules lors du dépôt et la reproductibilité délicate.

1.4 Couplage fluorescence plasmon

1.4.1 Introduction

Dans les métamatériaux, la perte d'énergie intrinsèque liée à la résonance plasmon limite les applications possibles. C'est pourquoi, en parallèle des recherches sur la fabrication des métamatériaux, de nombreux chercheurs travaillent déjà à une solution pour compenser les pertes dans ces systèmes. Parmi les pistes possibles, l'apport d'énergie au plasmon par le transfert d'énergie d'un émetteur fluorescent est prometteur. Toutefois, la physique des interactions de tels systèmes est encore méconnue.

Dans une molécule fluorescente (fluorophore), les niveaux d'énergie électroniques sont quantifiés. Lors de l'excitation par un rayonnement électromagnétique d'énergie suffisante, les électrons du niveau fondamental S_0 absorbent de l'énergie et se retrouvent sur des niveaux énergétiques supérieurs S_1 , S_2 , S_x . Le retour spontané vers le niveau fondamental résulte de plusieurs processus : les électrons des niveaux excités S_2 - S_x redescendent vers le premier niveau excité S_1 par un processus de conversion interne (de l'ordre de la femtoseconde). A ce

stade, les électrons S_1 peuvent soit redescendre sur le niveau fondamental S_0 soit passer vers un état triplet T_1 . Le passage de l'état S_1 vers l'état S_0 est appelé fluorescence, c'est un phénomène rapide (de l'ordre de la nanoseconde), qui s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie définie (processus radiatif) ou de chaleur (processus non radiatif). Le passage vers l'état triplet nécessite un changement de spin et est en général moins favorable (donc plus lent). Le retour au niveau fondamental après passage par l'état triplet est appelé phosphorescence et à un temps caractéristique de l'ordre de la milliseconde.

Ces différents mécanismes sont résumés dans le diagramme de Jablonski présenté sur la Figure 27. Lors de l'excitation d'une molécule fluorescente, il est possible qu'une réaction photochimique ait lieu et empêche le retour des électrons vers l'état fondamental, on parle alors de photoblanchiment, et le fluorophore perd sa propriété de fluorescence.

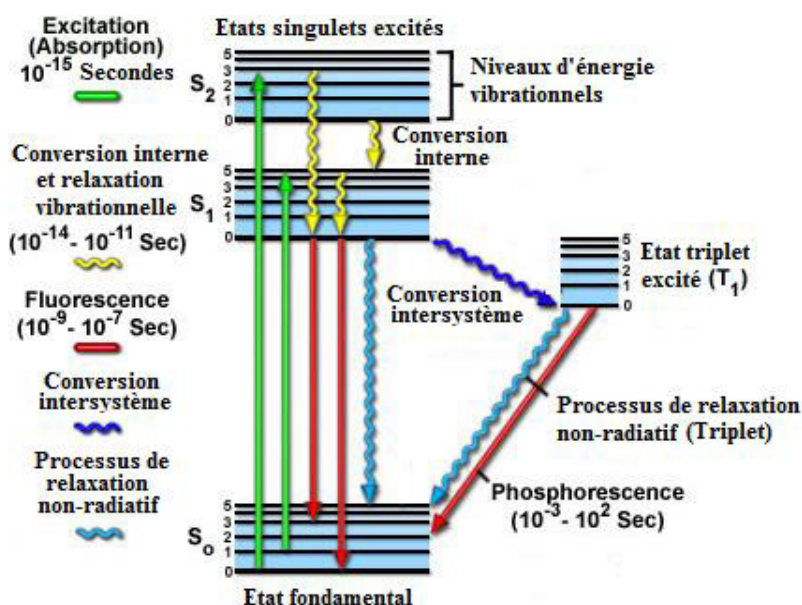


Figure 27 : Diagramme de Jablonski représentant les différentes voies d'excitation/désexcitation des électrons dans une molécule fluorescente

Les nanocristaux semi-conducteurs (« quantum dots ») présentent également des propriétés de fluorescence. Cette catégorie d'émetteurs fluorescents se distingue par le fait que leurs propriétés physiques (et donc leurs propriétés de fluorescence) varient fortement avec la taille du cristal (Figure 28).



Figure 28 : Evolution des propriétés de fluorescence d'une série de quantum dots de (CdSe)ZnS de diamètre croissant [61].

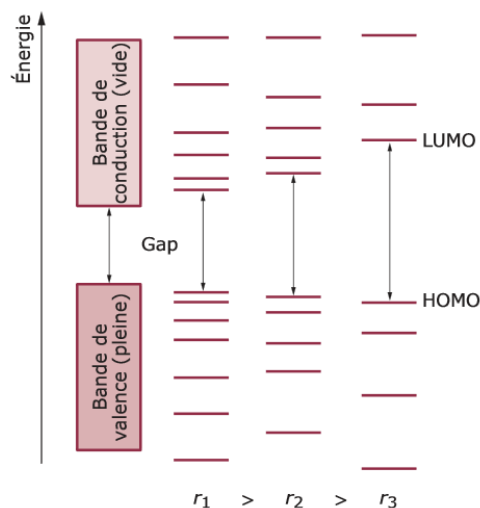


Figure 29 : Evolution des niveaux d'énergie d'un quantum dot en fonction de son rayon r .

A l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur non dopé présente une bande de valence pleine et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite, appelé « gap » de largeur énergétique E_g . Dans un nanocristal, les bandes d'états accessibles se séparent en niveaux discrets, du fait du nombre plus faible d'atomes que dans le cas d'un cristal macroscopique. Plus le rayon du nanocristal r est faible, plus les niveaux électroniques vont s'écarter les uns des autres, c'est le confinement quantique. En particulier, les niveaux HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (plus basse orbitale moléculaire non occupée) qui déterminent le gap du nanocristal ($E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) s'écartent lorsque r diminue (Figure 29). Les nanocristaux sont donc des semi-conducteurs à gap ajustable, et permettent une fluorescence de longueur d'onde ajustable puisque l'énergie des photons émis est dépendante de la taille du gap.

1.4.2 Exaltation de fluorescence

Lorsqu'une nanoparticule métallique est soumise à un rayonnement électromagnétique à sa fréquence de résonance plasmon, les électrons de conduction du métal entrent en résonance collective. Ces oscillations sont intrinsèquement liées à la surface du métal et engendrent des régions de forte intensité du champ électromagnétique proche de la surface métallique. Lorsqu'une molécule fluorescente, ou un nanocristal semi-conducteur (QD), est placé dans cette zone, on observe une forte variation des temps de vie radiatif et non-radiatif [62]. Lorsque la distance est adéquate (typiquement entre 10 et 100 nm de la surface), on observe alors une exaltation de fluorescence [63]–[65]. Les deux principales causes de ce phénomène sont attribuées, premièrement à l'intensité accrue du champ local perçu par l'objet fluorescent qui a pour effet d'augmenter le taux d'excitation des électrons vers les états de haute énergie,

et deuxièmement au fait que la surface métallique augmente la densité d'états photoniques locale, ce qui se traduit par un nouveau taux de décroissance radiatif [66]–[68], et un temps de vie de fluorescence plus court.

Pour mieux comprendre, prenons le cas d'un fluorophore « libre » et d'un fluorophore proche d'une surface métallique. L'absorption d'un photon permet le passage des électrons vers l'état S_1 après quoi ce dernier peut se désexciter pour émettre un photon, à un taux Γ , ou retourner à l'état fondamental S_0 par un processus non radiatif, avec un taux k_{nr} . D'autres processus de désexcitation sont également possibles, c'est ce que l'on appelle le « *quenching* » (que l'on peut traduire dans ce contexte par « extinction ») avec un taux de désexcitation k_q .

On définit deux paramètres caractéristiques du système que sont le rendement quantique et le temps de vie de fluorescence.

Le rendement quantique Q_0 est une grandeur qui caractérise l'efficacité de fluorescence d'un fluorophore, c'est la résultante d'une compétition entre les différents processus de désexcitation.

Le temps de vie de fluorescence τ_0 est le temps moyen qu'un ensemble de molécules fluorescentes reste dans l'état excité S_1 . Pour un fluorophore isolé on obtient :

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr} + k_q} \quad \tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr} + k_q} \quad (1.9)$$

L'environnement immédiat d'un fluorophore influence fortement le temps de vie de fluorescence et l'intensité de fluorescence (au travers de k_{nr} et k_q) mais ne change généralement pas Γ [69]. Toutefois, si le fluorophore est placé près d'une surface métallique on observe l'apparition d'un nouveau temps de décroissance radiatif Γ_m . On note alors Q_m et τ_m l'efficacité de fluorescence et le temps de vie de fluorescence en présence de la surface métallique.

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_q} \quad \tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_q} \quad (1.10)$$

L'ajout d'un nouveau temps de décroissance radiatif Γ_m a pour effet de réduire le temps de vie de fluorescence par rapport au cas du fluorophore libre et d'augmenter le rendement quantique. La molécule fluorescente ou le QD va donc réémettre un plus grand nombre de photons en un temps plus court, c'est le phénomène d'exaltation de fluorescence par un métal.

1.4.3 Compensation de pertes

Parmi tous les cas de désexcitation possibles (Figure 30), il existe un cas particulier, conduisant à une extinction de la fluorescence, qui se produit lorsque deux conditions sont réunies. Premièrement, la bande d'émission du fluorophore et la bande de résonance plasmon de la particule métallique sont situées dans la même gamme spectrale. Deuxièmement, le fluorophore est spatialement situé à quelques nanomètres de la surface métallique.

On observe alors un transfert d'énergie du fluorophore vers le plasmon qui se traduit par une augmentation du taux de désexcitation non radiatif k_q . Si k_q devient très grand alors Q_m tend vers zéro, d'où le phénomène d'extinction de fluorescence (Figure 31).

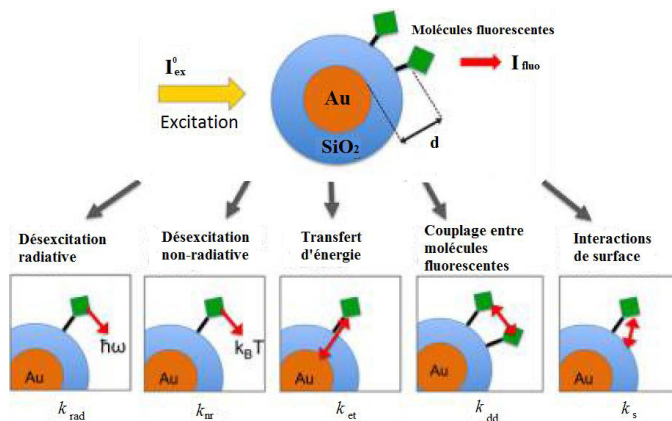


Figure 30 : Schéma récapitulatif des différentes voies de désexcitation possible d'une molécule fluorescente dans l'état excité située proche d'une nanoparticule d'or.

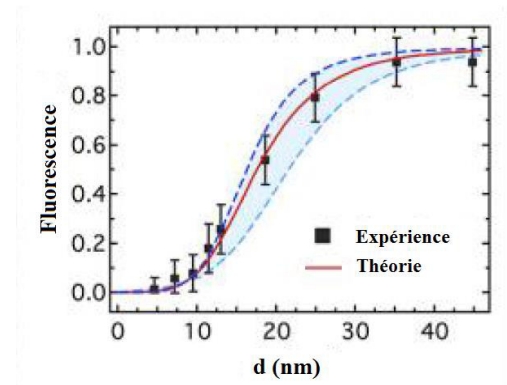


Figure 31 : Intensité de fluorescence d'une molécule fluorescence (atto532) greffée à distance contrôlée d'une nanoparticule d'or

L'effet négatif des pertes sur les applications des métamatériaux a été abordé plus tôt dans ce chapitre. Ces pertes proviennent de nombreuses sources comme la rugosité de surface, les effets de taille quantique, mais surtout les pertes fondamentales liées à la nature métallique des résonateurs (relations de Kramers-Kronig). De ce fait de grands moyens ont été mis en œuvre pour tendre vers un métamatériau sans pertes, comme l'amélioration des techniques de fabrication, la création de nouvelles structures, l'utilisation de matériaux non métalliques, ou encore l'incorporation de gain dans la structure. Une des voies les plus prometteuses consiste à placer à quelques nanomètres une boîte quantique ou un fluorophore et un résonateur plasmonique possédant respectivement une fréquence d'émission et une fréquence de résonance plasmon dans la même gamme de fréquence. On observe alors l'extinction de la fluorescence de l'émetteur ainsi que l'accroissement de l'intensité de la résonance plasmon.

Ces dernières années il a été mis en évidence théoriquement et expérimentalement qu'il était possible de compenser les pertes [70]–[73] grâce à des objets fluorescents placés aux abords des résonateurs [74]–[78]. Il a même été montré qu'un gain suffisant pouvait permettre de réaliser des structures sans perte [79]–[82] voire pouvant même mener à un passage vers un régime laser [83]–[85]. Toutefois, les mécanismes physiques mis en jeu sont encore en discussion dans la communauté. Les deux paramètres clefs connus pour une compensation de perte efficace sont : la distance entre les émetteurs et les résonateurs et le bon recouvrement spectral de la bande de résonance plasmon des nanoparticules avec la bande d'émission radiative du fluorophore.

1.5 Conclusion & objectifs

Ce chapitre est une introduction aux métamatériaux, que l'on définit comme des matériaux composites artificiels présentant des propriétés que l'on ne trouve pas dans les matériaux naturels. Les différents concepts théoriques permettant la compréhension de ces nouveaux matériaux sont abordés dans ce chapitre, ainsi que les techniques de fabrication actuelles.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans cette thématique, et se focalisent sur les métamatériaux électromagnétiques utilisables dans les longueurs d'onde du visible. Pour cela nous travaillerons à la synthèse et l'assemblage de résonateurs plasmoniques que sont les nanoparticules d'or. Différents résonateurs seront réalisés afin d'avoir un contrôle sur les propriétés des briques élémentaires que constituent ces nanoparticules (géométrie, chimie de surface, position de la bande plasmon, etc.). Ces résonateurs présentant une absorption intrinsèque importante, nous nous intéresserons au problème de la compensation de pertes, notamment au travers de systèmes alliant plasmon et molécules fluorescentes. Nous utiliserons deux voies de fabrication de métamatériaux basées sur l'auto-assemblage de nanoparticules, une voie inspirée de la technique de Langmuir-Blodgett (2D), et une voie par assemblage microfluidique (3D). Nous étudierons ensuite les propriétés optiques des différents matériaux réalisés au moyen de l'ellipsométrie spectroscopique. Enfin, dans le cas des systèmes actifs alliant plasmons et molécules fluorescences, nous étudierons les modifications des propriétés physiques lors du pompage optique des fluorophores.

References Bibliographiques

- [1] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 18, pp. 4184–4187, 2000.
- [2] V. G. Veselago, "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ," *Sov. Phys. USPEKHI*, vol. 10, no. 4, pp. 509–513, 1968.
- [3] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 47, no. 11, pp. 2075–2084, 1999.
- [4] J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–3969, 2000.
- [5] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, "Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens," *Science*, vol. 308, no. 5721, pp. 534–537, 2005.
- [6] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, "Controlling electromagnetic fields," *Science*, vol. 312, no. 5781, pp. 1780–1782, 2006.
- [7] C. F. Bohren and J. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1983.
- [8] L. M. Liz-Marzán, "Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles," *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006.
- [9] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, "Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5233–5237, 2008.
- [10] J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, F. J. García De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, "The effect of silica coating on the optical response of sub-micrometer gold spheres," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 36, pp. 13361–13366, 2007.
- [11] A. S. Kumbhar, M. K. Kinnan, and G. Chumanov, "Multipole plasmon resonances of submicron silver particles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 36, pp. 12444–12445, 2005.
- [12] I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, F. J. G. De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, "Environmental optical sensitivity of gold nanodecahedra," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 1443–1450, 2007.
- [13] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, and A. V. Kildishev, "Negative index of refraction in optical metamaterials," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 24, pp. 3356–3358, 2005.
- [14] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial," *Science*, vol. 312, no. 5775, pp. 892–894, 2006.
- [15] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 12, pp. 1800–1802, 2006.
- [16] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength," *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 1, pp. 53–55, 2007.
- [17] U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, H.-K. Yuan, W. Cai, S. Xiao, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, "Dual-band negative index metamaterial: Double negative at 813 nm and single negative at 772 nm," *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 12, pp. 1671–1673, 2007.
- [18] S. R. J. Brueck, "Optical and interferometric lithography -nanotechnology enablers," *Proc. IEEE*, vol. 93, no. 10, pp. 1704–1721, 2005.

- [19] W. Fan, S. Zhang, K. J. Malloy, and S. R. J. Brueck, "Large-area, infrared nanophotonic materials fabricated using interferometric lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 23, no. 6, pp. 2700–2704, 2005.
- [20] S. Zhang, W. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, and S. R. J. Brueck, "Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 13, 2005.
- [21] S. Zhang, W. Fan, B. K. Minhas, A. Frauenglass, K. J. Malloy, and S. R. J. Brueck, "Midinfrared resonant magnetic nanostructures exhibiting a negative permeability," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 3, 2005.
- [22] N. Feth, C. Enkrich, M. Wegener, and S. Linden, "Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography," *Opt. Express*, vol. 15, no. 2, pp. 501–507, 2007.
- [23] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 14, no. 6, pp. 4129–4133, 1996.
- [24] K. Zahyun and S. R. J. Brueck, "Comparison of negative refractive index materials with circular, elliptical and rectangular holes," *Opt. Express*, vol. 15, no. 8, pp. 4515–4522, 2007.
- [25] W. Wu, E. Kim, E. Ponizovskaya, Y. Liu, Z. Yu, N. Fang, Y. R. Shen, A. M. Bratkovsky, W. Tong, C. Sun, X. Zhang, S.-Y. Wang, and R. S. Williams, "Optical metamaterials at near and mid-IR range fabricated by nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 87, no. 2, pp. 143–150, 2007.
- [26] S. Zhang, W. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood, and S. R. J. Brueck, "Optical negative-index bulk metamaterials consisting of 2D perforated metal-dielectric stacks," *Opt. Express*, vol. 14, no. 15, pp. 6778–6787, 2006.
- [27] G. Dolling, M. Wegener, and S. Linden, "Realization of a three-functional-layer negative-index photonic metamaterial," *Opt. Lett.*, vol. 32, no. 5, pp. 551–553, 2007.
- [28] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 2, pp. 132–134, 1997.
- [29] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, "Finer features for functional microdevices," *Nature*, vol. 412, no. 6848, pp. 697–698, 2001.
- [30] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata, "Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro/nanostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 8, 2006.
- [31] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata, "Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization," *Opt. Express*, vol. 14, no. 2, pp. 800–809, 2006.
- [32] N. Takeyasu, T. Tanaka, and S. Kawata, "Three-dimensional metal microfabrication technique by using two-photon reduction," in *Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO - Technical Digest*, 2007.
- [33] S. Griffith, M. Mondol, D. S. Kong, and J. M. Jacobson, "Nanostructure fabrication by direct electron-beam writing of nanoparticles," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 20, no. 6, pp. 2768–2772, 2002.
- [34] T. Morita, K.-I. Nakamatsu, K. Kanda, Y. Haruyama, K. Kondo, T. Hoshino, T. Kaito, J.-I. Fujita, T. Ichihashi, M. Ishida, Y. Ochiai, T. Tajima, and S. Matsui, "Nanomechanical switch fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, no. 6, pp. 3137–3142, 2004.
- [35] C. L. Holloway, E. F. Kuester, J. Baker-Jarvis, and P. Kabos, "A Double Negative (DNG) Composite Medium Composed of Magnetodielectric Spherical Particles Embedded in a Matrix," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 51, no. 10 I, pp. 2596–2603, 2003.

- [36] I. B. Vendik, O. G. Vendik, and M. S. Gashinova, “Artificial dielectric medium possessing simultaneously negative permittivity and magnetic permeability,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 5, pp. 429–433, 2006.
- [37] A.-G. Kussow, A. Akyurtlu, A. Semichaevsky, and N. Angkawisittpan, “MgB₂ -based negative refraction index metamaterial at visible frequencies: Theoretical analysis,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 19, 2007.
- [38] V. Yannopapas, “Negative refraction in random photonic alloys of polaritonic and plasmonic microspheres,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 3, 2007.
- [39] A. Ahmadi and H. Mosallaei, “Physical configuration and performance modeling of all-dielectric metamaterials,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 4, 2008.
- [40] K. Vynck, D. Felbacq, E. Centeno, A. I. Căbuz, D. Cassagne, and B. Guizal, “All-dielectric rod-type metamaterials at optical frequencies,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 13, 2009.
- [41] R. Wang, J. Zhou, C. Sun, L. Kang, Q. Zhao, and J. Sun, “Left-handed materials based on crystal lattice vibration,” *Prog. Electromagn. Res. Lett.*, vol. 10, pp. 145–155, 2009.
- [42] B.-J. Seo, T. Ueda, T. Itoh, and H. Fetterman, “Isotropic left handed material at optical frequency with dielectric spheres embedded in negative permittivity medium,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, 2006.
- [43] A. Al and N. Engheta, “Polarizabilities and effective parameters for collections of spherical nanoparticles formed by pairs of concentric double-negative, single-negative, and/or double-positive metamaterial layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 9, 2005.
- [44] C.-W. Qiu and L. Gao, “Resonant light scattering by small coated nonmagnetic spheres: Magnetic resonances, negative refraction, and prediction,” *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, vol. 25, no. 10, pp. 1728–1737, 2008.
- [45] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch, and T. Scharf, “Design of an artificial three-dimensional composite metamaterial with magnetic resonances in the visible range of the electromagnetic spectrum,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 1, 2007.
- [46] C. R. Simovski and S. A. Tretyakov, “Model of isotropic resonant magnetism in the visible range based on core-shell clusters,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 4, 2009.
- [47] A. Alù, A. Salandrino, and N. Engheta, “Negative effective permeability and left-handed materials at optical frequencies,” *Opt. Express*, vol. 14, no. 4, pp. 1557–1567, 2006.
- [48] S. Mühligh, A. Cunningham, S. Scheeler, C. Pacholski, T. Bürgi, C. Rockstuhl, and F. Lederer, “Self-assembled plasmonic core-shell clusters with an isotropic magnetic dipole response in the visible range,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6586–6592, 2011.
- [49] S. N. Sheikholeslami, H. Alaeian, A. L. Koh, and J. A. Dionne, “A metafluid exhibiting strong optical magnetism,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4137–4141, 2013.
- [50] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, and Á. Blanco, “3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure,” *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 257–260, 1997.
- [51] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vázquez, “Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres,” *Langmuir*, vol. 13, no. 23, pp. 6009–6011, 1997.
- [52] F. García-Santamaría, V. Salgueiriño-Maceira, C. López, and L. M. Liz-Marzán, “Synthetic opals based on silica-coated gold nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4519–4522, 2002.
- [53] M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, and C. López,

- “Electrophoretic deposition to control artificial opal growth,” *Langmuir*, vol. 15, no. 14, pp. 4701–4704, 1999.
- [54] Q. Yan, Z. Zhou, and X. S. Zhao, “Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates,” *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 3158–3164, 2005.
- [55] A. Mihi, M. Ocaña, and H. Míguez, “Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2244–2249, 2006.
- [56] P. Jiang and M. J. McFarland, “Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 42, pp. 13778–13786, 2004.
- [57] J. Angly, A. Iazzolino, J.-B. Salmon, J. Leng, S. P. Chandran, V. Ponsinet, A. Désert, A. Le Beulze, S. Mornet, M. Tréguer-Delapierre, and M. A. Correa-Duarte, “Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6465–6477, 2013.
- [58] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 39, pp. 1848–1906, 1917.
- [59] K. B. Blodgett, “Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935.
- [60] S. Reculosa and S. Ravaine, “Synthesis of colloidal crystals of controllable thickness through the Langmuir-Blodgett technique,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 598–605, 2003.
- [61] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, “(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, 1997.
- [62] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, “Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3888–3912, 2011.
- [63] J. R. Lakowicz, “Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence,” *Plasmonics*, vol. 1, no. 1, pp. 5–33, 2006.
- [64] H. N. Daghestani and B. W. Day, “Theory and applications of surface plasmon resonance, resonant mirror, resonant waveguide grating, and dual polarization interferometry biosensors,” *Sensors*, vol. 10, no. 11, pp. 9630–9646, 2010.
- [65] E. Hutter and J. H. Fendler, “Exploitation of localized surface plasmon resonance,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, 2004.
- [66] J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications,” *Anal. Biochem.*, vol. 298, no. 1, pp. 1–24, 2001.
- [67] J. R. Lakowicz, Y. Shen, S. D’Auria, J. Malicka, J. Fang, Z. Gryczynski, and I. Gryczynski, “Radiative decay engineering: 2. Effects of silver island films on fluorescence intensity, lifetimes, and resonance energy transfer,” *Anal. Biochem.*, vol. 301, no. 2, pp. 261–277, 2002.
- [68] I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, C. D. Geddes, and J. R. Lakowicz, “The CFS Engineers the Intrinsic Radiative Decay Rate of Low Quantum Yield Fluorophores,” *J. Fluoresc.*, vol. 12, no. 1, pp. 11–13, 2002.
- [69] S. J. Strickler and R. A. Berg, “Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, pp. 814–822, 1962.
- [70] C. M. Soukoulis and M. Wegener, “Materials science: Optical metamaterials - More bulky and less lossy,” *Science*, vol. 330, no. 6011, pp. 1633–1634, 2010.
- [71] A. Boltasseva and H. A. Atwater, “Low-loss plasmonic metamaterials,” *Science*, vol. 331, no. 6015, pp. 290–291, 2011.
- [72] S. M. Anlage, “The physics and applications of superconducting metamaterials,” *J. Opt.*, vol. 13, no. 2, 2011.

- [73] H.-T. Chen, H. Yang, R. Singh, J. F. O'Hara, A. K. Azad, S. A. Trugman, Q. X. Jia, and A. J. Taylor, "Tuning the resonance in high-temperature superconducting terahertz metamaterials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 24, 2010.
- [74] P. Berini and I. De Leon, "Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 1, pp. 16–24, 2012.
- [75] C. M. Soukoulis and M. Wegener, "Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials," *Nat. Photonics*, vol. 5, no. 9, pp. 523–530, 2011.
- [76] W. L. Barnes, "Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density," *J. Mod. Opt.*, vol. 45, no. 4, pp. 661–699, 1998.
- [77] S. A. Ramakrishna and J. B. Pendry, "Removal of absorption and increase in resolution in a near-field lens via optical gain," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 20, pp. 2011011–2011014, 2003.
- [78] D. J. Bergman and M. I. Stockman, "Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 2, pp. 027402/1–027402/4, 2003.
- [79] S. Xiao, V. P. Drachev, A. V. Kildishev, X. Ni, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, and V. M. Shalaev, "Loss-free and active optical negative-index metamaterials," *Nature*, vol. 466, no. 7307, pp. 735–738, 2010.
- [80] S. Wuestner, A. Pusch, K. L. Tsakmakidis, J. M. Hamm, and O. Hess, "Overcoming losses with gain in a negative refractive index metamaterial," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 12, 2010.
- [81] A. Fang, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, "Self-consistent calculations of loss-compensated fishnet metamaterials," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 12, 2010.
- [82] S. Wuestner, A. Pusch, K. L. Tsakmakidis, J. M. Hamm, and O. Hess, "Gain and plasmon dynamics in active negative-index metamaterials," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 369, no. 1950, pp. 3525–3550, 2011.
- [83] N. I. Zheludev, S. L. Prosvirnin, N. Papasimakis, and V. A. Fedotov, "Lasing spaser," *Nat. Photonics*, vol. 2, no. 6, pp. 351–354, 2008.
- [84] A. Pusch, S. Wuestner, J. M. Hamm, K. L. Tsakmakidis, and O. Hess, "Coherent amplification and noise in gain-enhanced nanoplasmonic metamaterials: A maxwell-bloch langevin approach," *ACS Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2420–2431, 2012.
- [85] S. Wuestner, J. M. Hamm, A. Pusch, F. Renn, K. L. Tsakmakidis, and O. Hess, "Control and dynamic competition of bright and dark lasing states in active nanoplasmonic metamaterials," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 20, 2012.

Chapitre 2 : Synthèse de nanoparticules plasmoniques de type cœur-écorce

Sommaire

2.1 Objectif	45
2.2 Etat de l'art	46
2.2.1 Synthèse de nanoparticules d'or	46
2.2.2 Synthèse de nanoparticules de silice	48
2.2.3 Formation d'une écorce de silice continue	49
2.2.4 Formation d'une écorce d'or continue.....	50
2.2.5 Incorporation de molécules fluorescentes	51
2.3 Synthèse de nanoparticules de type cœur@écorce Au@SiO₂.....	53
2.3.1 Voie CTAB : Lot Au(48)@SiO ₂ (18).....	53
a) Synthèse des cœurs d'or.....	53
b) Croissance des cœurs d'or	55
c) Purification.....	57
d) Modification de surface (PEG)	59
e) Modification de la verrerie.....	60
f) Croissance de l'écorce de silice.....	61
2.3.2 Voie Citrate : Lot Au(70)@SiO ₂ (15)	63
a) Synthèse des cœurs d'or.....	64
b) Croissance des cœurs d'or	64
c) Modification de surface (PVP).....	65
d) Croissance de l'écorce de silice	66
2.3.3 Voie hybride : Lot Au(14)@SiO ₂ (11)	68
a) Synthèse des cœurs d'or.....	68
b) Modification de surface (PEG)	68

c) Croissance de l'écorce de silice	69
2.4 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur d'or et écorce de silice fluorescente	71
2.4.1 Introduction	71
2.4.2 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Coumarine 522b	71
a) Propriétés de fluorescence.....	71
b) Croissance de l'écorce fluorescente	72
2.4.3 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Rhodamine B	73
a) Modification de la rhodamine commerciale	73
b) Propriétés de fluorescence	74
c) Croissance de l'écorce fluorescente	74
2.5 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur de silice fluorescent et écorce d'or	76
2.5.1 Introduction	76
2.5.2 Synthèse.....	76
a) Cœur de silice.....	76
b) Fonctionnalisation de surface (APTES).....	77
c) Greffage de germes d'or.....	77
d) Croissance de l'écorce d'or.....	78
2.6 Conclusion.....	80

2.1 Objectif

L'objectif de cette thèse est la réalisation de métamatériaux par voie « bottom-up » et l'étude de leurs propriétés optiques dans la gamme des longueurs d'ondes du visible. La première étape consiste donc naturellement à synthétiser les résonateurs constitutifs de ces matériaux. Notre choix quant à la nature du métal du résonateur se porte sur l'or car, sous la forme de nanoparticules, il présente une résonance plasmon caractéristique dans le visible, et qu'en tant que métal noble il a l'avantage d'être très difficilement oxydable.

Nous avons choisi d'encapsuler les nanoparticules dans une écorce de silice, à la fois pour conserver les propriétés plasmoniques des objets lors de l'assemblage (i.e. rôle d'espaceur), mais également car la surface de la silice est facilement modifiable ce qui permet de s'adapter au cahier des charges des différentes techniques d'assemblage.

En vue d'explorer les propriétés de plusieurs types de métamatériaux, nous avons synthétisé divers lots de nanoparticules ayant des diamètres, monodispersités, morphologies et concentrations différentes. La nanochimie est un domaine particulier où l'expérimentateur a une importance clé, et il est nécessaire de développer un certain savoir-faire pour obtenir des synthèses reproductibles. Un des premiers objectifs de cette thèse a donc été la maîtrise reproductible des différentes synthèses connues. De plus les techniques de synthèse d'écorce de silice varient en fonction de la voie de synthèse choisie pour l'or, ce qui ajoute encore en complexité aux différentes synthèses de particules cœur écorce.

Finalement, dans le cadre de l'étude sur la compensation de perte dans les métamatériaux, nous décidons de réaliser des lots de particules actives, c'est-à-dire possédant des molécules fluorescentes à proximité du cœur plasmonique. Là encore il existe différentes voies de synthèse en fonction du type de molécules fluorescentes choisies.

Ce chapitre présente les différents travaux de synthèse réalisés dans cette thèse.

2.2 Etat de l'art

2.2.1 Synthèse de nanoparticules d'or

Les premiers travaux sur la synthèse d'or colloïdal à partir de précurseurs moléculaires sont attribués à Faraday en 1847 [1] qui réalise une réduction d'ions AuCl_4^- par un agent phosphoré. L'or étant le plus électronégatif des métaux de transition, la réduction d'ions Au^{3+} ou Au^{1+} sous forme de sels en Au^0 est possible par un grand nombre de réducteurs. Depuis ces travaux, de nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules d'or ont été décrites. Elles utilisent généralement l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) comme précurseur métallique mais varient considérablement quant à la nature du réducteur, l'ordre d'introduction des réactifs et les paramètres physiques (température, concentration, vitesse d'agitation), conduisant à diverses tailles et morphologies de nanoparticules.

Les nanoparticules d'or en solution nécessitent généralement l'ajout d'un agent stabilisant pour ralentir les phénomènes d'agrégation et de sédimentation. Le type d'agent utilisé a une grande importance puisqu'il conditionne les synthèses ultérieures (croissance, écorce de silice, fonctionnalisation, etc.). Les deux agents stabilisants les plus couramment utilisés sont le citrate de sodium et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

Les méthodes de synthèses par voie citrate découlent des travaux réalisés par Turkevich [2] en 1951. La réaction est basée sur la réduction à chaud de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) en solution aqueuse en présence de citrate de sodium (Figure 1)

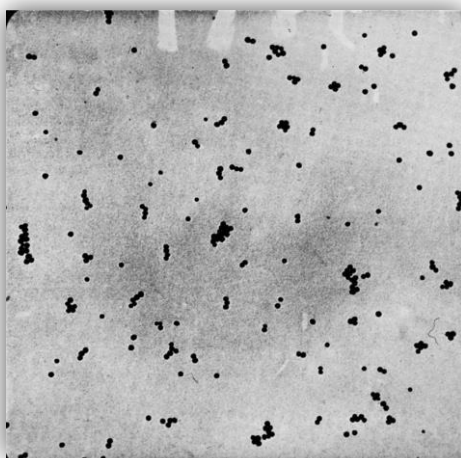


Figure 1: Cliché de microscopie électronique en transmission (x50.000) de nanoparticules d'or issues de la réduction d'un sel d'or par le citrate de sodium publié par John Turkevich en 1951 [2].

Lors de la synthèse le citrate a un double rôle, il s'oxyde en dicarboxylate d'acétone pour réduire les ions Au^{3+} en Au^0 , et agit également comme agent stabilisateur. Cette technique permet d'obtenir différentes tailles de nanoparticules en faisant varier les proportions entre les quantités de sel d'or et de citrate de sodium. Depuis, de nombreux travaux sont venus compléter ceux de Turkevich, notamment les travaux de Frens [3], Grabar [4] et Ji [5] qui détaillent les conditions de synthèses pour obtenir des particules monodisperses de diamètre compris entre 10 nm et 100 nm.

Une autre grande voie de synthèse de nanoparticules : les méthodes basées sur l'utilisation du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) comme agent stabilisant et l'acide ascorbique comme agent réducteur. La méthode initiale développée par Jana *et al.* [6] permet l'obtention de nanoparticules d'or de tailles comprises entre 4 nm et 40 nm à partir de germes de 3,5 nm. Toutefois, depuis 2006, ce sont les travaux de Liz-Marzan [7] qui font référence, avec un mode opératoire permettant d'obtenir des particules présentant une bonne monodispersité et un diamètre allant de 60 nm à 200 nm à partir de germes de 12 nm. Cette méthode présente toutefois l'inconvénient de générer en plus des sphères, des bâtonnets et des triangles (Figure 2). Ces particules anisotropes sont éliminées par une étape de purification, mise au point par Jana *et al.*[8], basée sur la précipitation sélective.

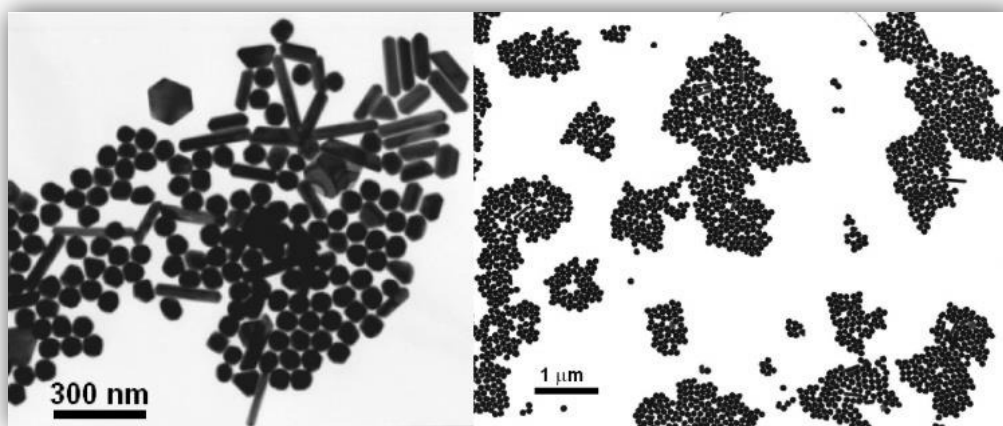


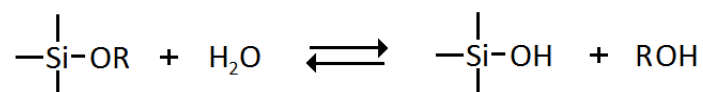
Figure 2: Clichés de microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or issue de la publication de Liz-Marzan en 2006 [7] présentant les nanoparticules d'or obtenues avant (à gauche) et après (à droite) purification.

L'ajout d'un excès de CTAB entraîne le rapprochement des différentes particules créant des objets plus gros et plus lourds. L'effet du CTAB est plus marqué sur les particules ayant une face plane, les sphères ont donc moins tendance à s'agréger et sédimentent moins vite que les bâtonnets ou les triangles. Il suffit alors de récupérer le surnageant pour obtenir seulement les sphères. Ce mode opératoire permet l'obtention de lots de très bonne qualité en termes de

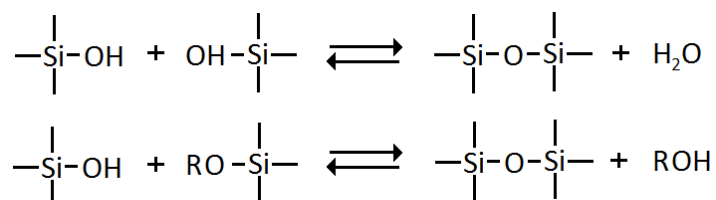
monodispersité en forme et en taille, au détriment du nombre de nanoparticules produites (typiquement 100 fois moins que par voie citrate).

2.2.2 Synthèse de nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice peuvent être réalisées par voie sol-gel (« solution-gélification »). Nous choisissons cette méthode car il s'agit d'une méthode de synthèse à température ambiante, peu toxique, et à faible coût. La synthèse sol-gel est basée sur l'utilisation de précurseurs moléculaires qui forment un matériau par un processus de gélification (hydrolyse-condensation). Les précurseurs sont généralement des alkoxydes métalliques de la forme $M(OR)_4$ où M désigne un atome métallique (Si, Ti...) et R une chaîne alkyle. La réaction sol-gel se décompose en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse amorce la réaction en générant des acides siliciques selon le mécanisme suivant :



Ces derniers vont alors réagir ensemble, ou avec un groupement alkoxyde si l'hydrolyse n'est pas terminée, c'est l'étape de condensation :



La création successive de liaisons Si-O-Si va permettre la formation de macromolécules jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel. La compétition entre l'hydrolyse et la condensation va conditionner la structure finale de la silice formée. Il est possible de contrôler les cinétiques de chacune des réactions en jouant sur les conditions expérimentales : nature de la chaîne alkyle, solvant, rapport des concentrations eau/alkoxyde, température...

Le procédé de fabrication de nanoparticules de silice a été développé par Stöber [9] en 1968. La synthèse est basée sur la réaction d'hydrolyse-condensation de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en milieu hydro-alcoolique, à pH basique (ajout d'ammoniaque). La publication initiale présente des particules allant de la centaine de nanomètres jusqu'à 2 μm . Depuis, de nombreux travaux ont exploré l'influence des différents paramètres permettant la synthèse de particules allant jusqu'à quelques nanomètres de diamètre ; toutefois le mécanisme de

synthèse n'est pas encore parfaitement compris notamment à cause du trop grand nombre de paramètres en présence.

2.2.3 Formation d'une écorce de silice continue

L'un des principaux problèmes associé aux nanoparticules d'or est leur tendance à s'agréger. L'ajout d'une écorce de silice est une des solutions possible pour empêcher ce phénomène. De plus, cette méthode présente de nombreux avantages, comme le fait de pouvoir faire varier la taille de l'écorce de façon continue (et de contrôler ainsi l'intensité des couplages entre particules), ou bien le fait de pouvoir fonctionnaliser la surface de l'écorce de silice par différentes fonctions chimiques (ce qui apporte un contrôle sur la stabilité colloïdale, la solubilité dans des solvants différents, etc.)

Le procédé d'encapsulation de nanoparticules d'or par une écorce de silice est développé en 1996 par Liz-Marzan *et al.* [10].

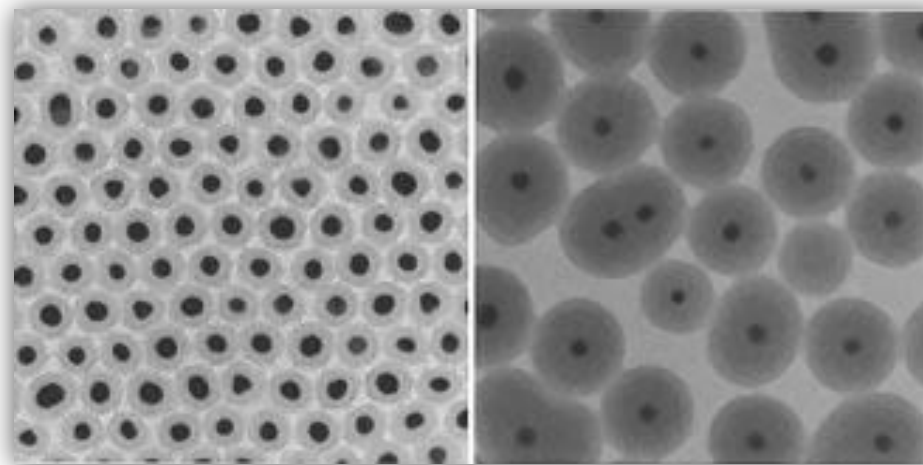


Figure 3 : Clichés de microscopie électronique en transmission de nanoparticules cœur écorce de type or@silice issus de la publication de Liz-Marzan en 1996 [10]. Ecorce de silice d'épaisseur 10nm (à gauche) et 23nm (à droite).

Pour cela la surface de l'or est modifiée par ajout de (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS). Puis, les groupements méthoxysilanes sont condensés à la surface de l'or et forment une fine couche de silice. Une fois les particules transférées dans l'éthanol, une écorce plus importante peut être formée par condensation préférentielle du tétraéthoxysilane (TEOS) à la surface des particules en suivant le protocole de Stöber. Liz-marzan *et al.* ont ainsi obtenu des nanoparticules d'or de 15 nm enrobées individuellement et de façon homogène par une écorce de silice de 23 nm (Figure 3).

Ces travaux fondateurs ont permis l'émergence de nombreuses synthèses dérivées s'adaptant spécifiquement au type de cœur d'or réalisé. En effet, les réactifs et stabilisants utilisés lors de la synthèse des cœurs imposent une contrainte sur les voies chimiques empruntables pour la réalisation de l'écorce.

Par exemple, pour les cœurs réalisés par voie citrate, la synthèse mise au point par Graf *et al.* en 2003 [11] est généralement utilisée. Il s'agit d'une synthèse en deux étapes. Dans un premier temps, les particules sont rendues vitriophiles par ajout d'une chaîne polymère organique spécifique, la polyvinylpyrrolidone (PVP). La longueur de la chaîne polymère est choisie en adéquation avec l'épaisseur de l'écorce de silice souhaitée. Typiquement, pour une écorce de 15 nm, la PVP K30 ($M=40000 \text{ g.mol}^{-1}$) est utilisée. Les chaînes de PVP enrobent les nanoparticules d'or, ce qui améliore la stabilité colloïdale en réduisant l'aggrégation interparticules, et modifie les propriétés de surface de l'or. Les particules sont ensuite récupérées par centrifugation puis redispersées dans l'éthanol. La solution est placée dans un bain de glace, sous agitation, avec ajout du précurseur de silice (TEOS), pendant 2 heures. C'est durant cette étape que se forment les premiers germes de silice à la surface de l'or. Pour finir, un ajout d'ammoniac augmente le pH la solution, favorisant la réaction d'hydrolyse, le TEOS se condense alors rapidement sur les germes pré-existants pour donner lieu à de la silice.

Pour les cœurs réalisés par voie CTAB, le protocole de Graf *et al.* ne fonctionne pas car l'ajout PVP déstabilise le système. Un protocole adapté est proposé par Liz-Marzan en 2009 [12]. Pour ce faire la surface de l'or est modifiée par greffage covalent de polyéthylène glycol (PEG). La quantité de PEG est calculée pour qu'il y ait 4 molécules de PEG par nm^2 à la surface de la particule. Le PEG est ensuite ajouté goutte à goutte, sous forte agitation, pendant 2 heures. Après centrifugation, les particules sont transférées dans l'éthanol pour une croissance de l'écorce de silice de type Stöber.

2.2.4 Formation d'une écorce d'or continue

Les nanoparticules de type cœur écorce possédant un cœur diélectrique et une écorce métallique ont été synthétisées pour la première fois en 1997 par Halas *et al.* [13], [14]. L'intérêt de ces systèmes est de pouvoir moduler la fréquence de résonance plasmon sur toute la gamme spectrale du visible (et même du proche infrarouge) en faisant varier le rapport entre le diamètre du cœur diélectrique et l'épaisseur de l'écorce métallique.

Dans les années qui suivirent, plusieurs publications ont permis d'améliorer la synthèse initiale [15]–[17]. Typiquement, la surface de la silice est modifiée par un agent de couplage possédant une fonction silane et une fonction amine [11]. La fonction silane réagit alors avec la silice de façon covalente, ce qui permet d'obtenir une particule de silice recouverte de fonctions amine. Lorsque le pH de la suspension est inférieur au pKa des fonctions amine (typiquement entre 9 et 10) celles-ci sont protonnées et confèrent aux particules une charge de surface positive. Par la suite, des nanogermes d'or de 4 nm de diamètre, chargés négativement, sont introduits dans le milieu réactionnel en excès et réagissent par interaction électrostatique avec les fonctions amines. Cela permet d'obtenir des particules de silice recouvertes de germes d'or sur plus de 25% de leur surface. La finalisation de l'écorce se fait par réduction lente d'un sel d'or (car une réaction rapide entraîne des particules inhomogènes et des agrégats). Pour cela, le sel d'or est d'abord mélangé au carbonate de potassium (K_2CO_3), réduisant le degré d'oxydation de l'or, puis cette solution est ajoutée aux particules en présence d'un réducteur plus doux (Figure 4).

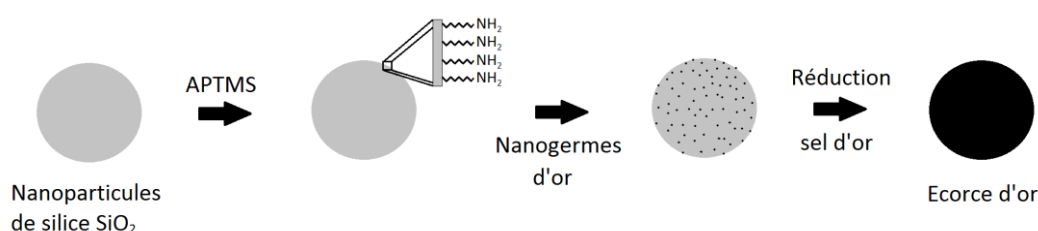


Figure 4 : Schéma de la réaction de croissance d'écorce d'or mise au point par Pham [16].

Bien que cette synthèse permette d'obtenir les objets souhaités, la reproductibilité et la quantité de particules produites ne sont pas optimales. A ce jour, la production de particules cœur écorce de type silice@or en grande quantité reste donc encore un défi.

2.2.5 Incorporation de molécules fluorescentes

L'incorporation de molécules fluorescentes au voisinage d'un objet plasmonique présente de nombreux intérêts, comme par exemple l'exaltation de fluorescence de ces molécules [18] ou encore la compensation des pertes liées à la résonance plasmon [19]. Les molécules fluorescentes sont généralement positionnées, soit sur la surface de la silice, soit au sein du réseau de silice.

La synthèse permettant d'obtenir des nanosphères de silice fluorescentes est attribuée à A. van Blaaderen et A. Vrij en 1992 [20]. La première étape de leur protocole consiste à modifier une

molécule fluorescente présentant un groupement isothiocyanate en la faisant réagir avec le (3-amino)propyltriéthoxysilane (APTES) pour obtenir une version de la molécule présentant une fonction silane (Figure 5).

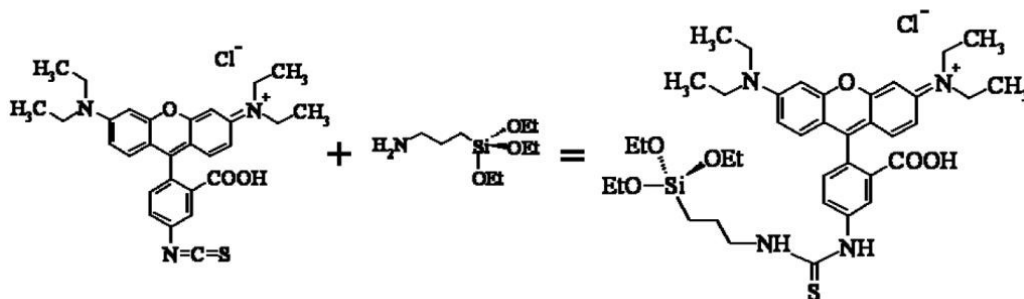


Figure 5 : Réaction entre la rhodamine B isothiocyanate (RhB) et le (3-amino)propyltriéthoxysilane (APTES) permettant l'ajout d'un groupement silane à la rhodamine.

La molécule ainsi modifiée peut être greffée de façon covalente à la surface d'une particule de silice en réalisant l'hydrolyse condensation de la fonction silane ou encore être utilisée lors de l'hydrolyse condensation du TEOS pour être aléatoirement répartie dans le volume de la particule. Dans les deux cas, cette méthode présente l'avantage d'associer par liaison covalente la molécule fluorescente et la silice, ce qui donne de très bons résultats (Figure 6).

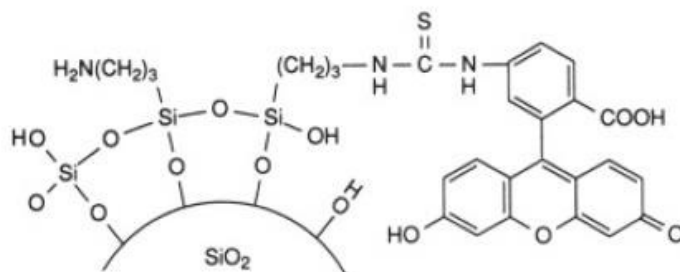


Figure 6 : Illustration du greffage covalent de la rhodamine à la surface d'une particule de silice.

Pour les molécules fluorescentes qui ne présentent pas de groupement isothiocyanate, il est tout de même possible d'encapsuler de façon aléatoire quelques molécules dans l'écorce ou la nanoparticule de silice en réalisant l'hydrolyse condensation du précurseur de silice dans un milieu chargé de molécules fluorescentes. Lors de la formation de la silice les molécules fluorescentes sont alors emprisonnées dans la matrice comme des impuretés. Cette méthode est nettement plus aléatoire et engendre des concentrations en molécules fluorescentes plus faible mais a le mérite d'être utilisable avec tout type de molécules fluorescentes.

2.3 Synthèse de nanoparticules de type cœur@écorce Au@SiO₂

Cette partie décrit les différents protocoles utilisés au cours de cette thèse quant à la synthèse de système Au@SiO₂ au travers de trois lots caractéristiques qui sont ensuite réutilisés comme briques élémentaires pour l'assemblage de métasurfaces ou métamatériaux (Chapitre 3).

2.3.1 Voie CTAB : Lot Au(48)@SiO₂(18)

La synthèse par voie CTAB permet d'obtenir des lots de nanoparticules présentant une très bonne monodispersité, au détriment du nombre de particules produit.

a) Synthèse des cœurs d'or

La synthèse de particules cœur écorce par voie CTAB est un procédé multi-étapes dont la première consiste en la synthèse des germes d'or initiaux. Pour cela on effectue la réduction d'un sel d'or selon la méthode Turkevich [2], en suivant un protocole adapté de Ji *et al.* [5] :

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Alfa Aesar	393,83	16961-25-4
Citrate de sodium dihydraté	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	294,10	6132-04-3

○ Préparation des solutions :

Préparer une solution de sel d'or de concentration [HAuCl₄] = 0,5M. Conserver à 4°C et à l'abri de la lumière.

Dans un ballon de 1L : Préparer une solution de sel d'or de concentration [HAuCl₄] = 0,5mM en mélangeant 500 mL d'eau milliQ et 0,5mL de H₂AuCl₄.3H₂O à 0,5M.

Dans un erlenmeyer de 50mL : dissoudre 0,25 g de citrate de sodium C₆H₅O₇Na₃.2H₂O dans 25 mL d'eau milliQ.

○ Synthèse :

Placer le ballon contenant les 500 mL de solution de sel d'or à 0,5 mM au bain marie à 100°C et à l'abri de la lumière jusqu'à ébullition, puis, ajouter les 25 mL de solution de citrate de sodium préparés précédemment. Laisser sous agitation durant 20 minutes. La solution vire au noir lors de l'ajout du citrate puis tend lentement vers le rouge bordeaux.

○ Résultat:

Cette synthèse permet d'obtenir des particules sphériques de diamètre généralement compris entre 14 et 16 nm. La figure 7 ci-dessous présente une image de microscopie électronique en transmission des particules obtenues. Ces dernières serviront de germes pour l'étape de croissance.

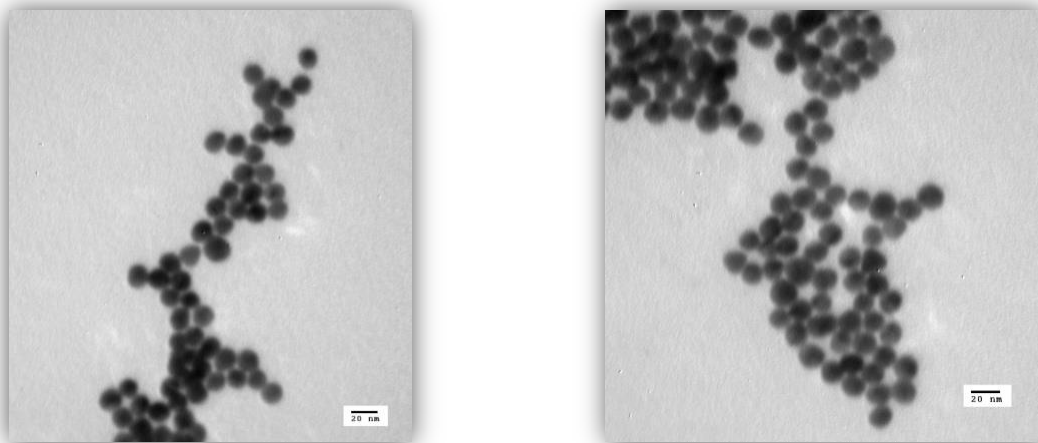


Figure 7 : Clichés de microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or obtenues par la réaction de Turkevich.

○ Analyse complémentaires :

L'étape suivante de la synthèse nécessite de connaître la concentration en or de la solution de Turkevich. Cette dernière peut être déterminée rapidement à partir du spectre d'absorption de la solution. En effet d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \times l \times C \quad (2.1)$$

Où A_{λ} = Absorption à la longueur d'onde λ

ϵ_{λ} = Coefficient d'absorption du composé à la longueur d'onde λ

l = Longueur de la cuve

C = Concentration du composé

Dans le cas de l'or, l'absorption à $\lambda = 400 \text{ nm}$ est dominée par les transitions interbandes et la valeur du coefficient d'absorption à cette longueur d'onde est connue soit $\epsilon_{400} = 2400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On mesure alors l'absorption d'une solution de concentration connue $[\text{Au}] = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une cuve de 1mm de longueur et on obtient $A_{400} = 1,2$. Il est donc aisé de connaître la concentration en or d'une solution inconnue à partir de son absorbance à $\lambda = 400 \text{ nm}$ car avec une simple règle de trois on obtient la relation :

$$[\text{Au}]_{\text{inconnu}} = \frac{\text{D.O.} \cdot 0,5}{1,2} \quad (2.2)$$

Typiquement pour une suspension de nanoparticules d'or de Turkevich on obtient une concentration de l'ordre de 0,4 mM, soit environ 10^{15} nanoparticules.

Dans le cas du lot Au(48)@SiO₂(18) présenté ici, le spectre d'absorption nous permet de déterminer une concentration en or [Turkevich]= 0,4246 mM.

b) Croissance des cœurs d'or

L'étape de croissance se fait en suivant le protocole développé par J. Rodriguez-Fernandez en 2006 [7]. Les particules de Turkevich de 14 nm de diamètre sont utilisées comme germes sur lesquels le sel d'or est réduit par un réducteur lent, l'acide ascorbique. L'utilisation d'un réducteur lent est défavorable à la création de nouveaux germes et l'or est donc préférentiellement réduit sur les germes préexistant. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est utilisé comme agent stabilisant.

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Alfa Aesar	393,83	16961-25-4
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	Sigma-Aldrich	176.12	62624-30-0
Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sigma-Aldrich	364,45	57-09-0

○ **Préparation des solutions :**

Préparer 250mL d'une solution de CTAB à 0,015M (1,37 g de CTAB dans 250 mL d'eau milliQ).

Préparer une solution d'acide ascorbique à 0,1M (0,176 g d'acide ascorbique dans 10 mL d'eau milliQ).

○ **Calcul de la quantité de sel d'or nécessaire :**

On souhaite réaliser la synthèse dans un milieu de concentration en or de 0,5mM et de volume total $V_t = 250$ mL. Le volume de sel d'or à ajouter dépend donc de la concentration de la solution de sel d'or utilisée :

$$V_{\text{HAuCl}_4} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \times V_t}{[\text{HAuCl}_4]} \quad (2.3)$$

Par exemple pour une solution de sel d'or de concentration $[\text{HAuCl}_4] = 0,5\text{M}$ (réalisée lors de l'étape précédente) il faudra utiliser 0,25 mL de HAuCl_4 et 250 mL d'eau MilliQ.

On choisit ensuite le rayon de nanoparticule souhaité, dans notre cas 24 nm. La quantité de sel d'or dans le milieu étant fixée, on peut alors calculer la concentration en germe nécessaire :

$$[\text{Au}_{\text{germes}}] = \frac{(r_{\text{germes}})^3 \times [\text{HAuCl}_4]}{(r_{\text{particules}})^3 - (r_{\text{germes}})^3} \quad (2.4)$$

Dans notre cas : $r_{\text{germes}} = 7,25$ nm ; $r_{\text{particules}} = 24$ nm ; $[\text{HAuCl}_4] = 0,0005\text{M}$ ce qui après calcul permet de déterminer $[\text{Au}_{\text{germes}}] \approx 1,42 \cdot 10^5\text{M}$

Il ne reste plus qu'à calculer le volume de solution de Turkevich ($V_{\text{Turkevich}}$) à ajouter au milieu réactionnel en fonction de la concentration de la solution de Turkevich déterminée préalablement par spectrométrie UV-Vis.

$$V_{\text{Turkevich}} = \frac{[\text{Au}_{\text{germes}}] \times V_t}{[\text{Turkevich}]} \quad (2.5)$$

Dans notre cas : $[\text{Turkevich}] = 0,4246$ mM ; $[\text{Au}_{\text{germes}}] \approx 1,42 \cdot 10^5\text{M}$; $V_t = 250$ mL ce qui après calcul permet de déterminer $V_{\text{Turkevich}} = 8,345$ mL.

○ Synthèse :

Dans un erlenmeyer de 500 mL ajouter 250mL de solution de CTAB à 15 mM et le volume de sel d'or déterminé (dans notre cas 0,25 mL à 0,5M). Chauffer à 35°C. Lorsque la température est stable ajouter 2,5mL d'acide ascorbique à 0,1M et agiter fortement.

Ajouter ensuite $V_{\text{Turkevich}}$ déterminé préalablement (dans notre cas 8,345 mL pour une concentration initiale de 0,4246 mM) et agiter fortement. En 30 secondes environ la solution vire au rouge foncé. Laisser réagir à 35°C pendant 1 heure.

○ Résultat:

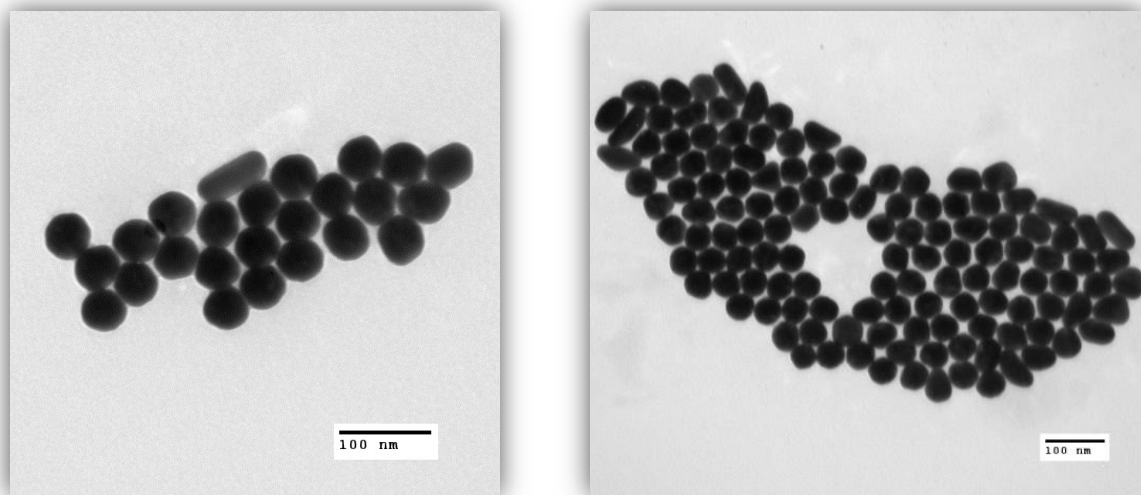


Figure 8 : Clichés de microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or stabilisées par le CTAB réalisés après croissance. On remarque la présence de nanobâtonnets et de triangles qui impose une étape de purification.

On observe la formation majoritaire de nanoparticules sphériques légèrement facettées, caractéristique d'une croissance de type CTAB, possédant le diamètre souhaité (48nm). Toutefois on observe également la présence de nanobâtonnets et de triangles d'or (Figure 8). Il est donc nécessaire de procéder à une étape de purification.

c) Purification

○ Théorie:

Le protocole mis au point par Jana et al [8] permet de séparer les sphères des bâtonnets/triangles. Cette purification se base sur la différence d'interaction entre les objets lors de l'ajout d'un excès de CTAB. En effet les chaînes de CTAB peuvent s'interpénétrer ce qui génère des interactions physiques attractives entre les chaînes et induit un phénomène

d'agrégation (Figure 9). Pour des raisons géométriques, les particules sphériques sont peu sensibles à ce phénomène qui touche principalement les particules qui possèdent une surface plane, comme les bâtonnets et les triangles, ces derniers auront donc tendance à sédimenter plus rapidement. Il suffit alors de récupérer le haut du surnageant pour n'avoir presque plus que des sphères.

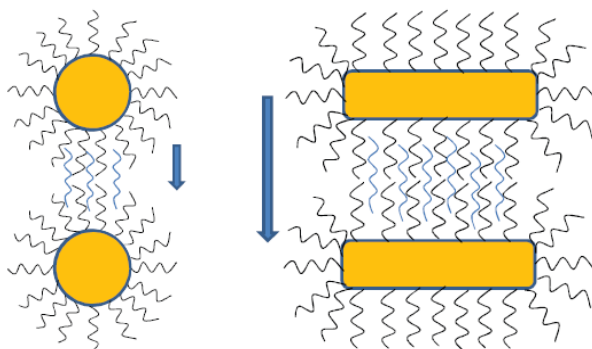


Figure 9 : Schéma représentatif de la dépendance en forme de l'objet quant aux interactions attractives imposées par le CTAB. On voit clairement que les interactions sont plus nombreuses dans le cas d'objets présentant une surface plane, la probabilité d'agrégation est donc plus importante.

○ Mode opératoire:

Les particules sont concentrées par centrifugation à 2750 rpm pendant 1 heure puis redispersées dans un tube en verre de 10mL avec ajout de 8mL d'une solution de CTAB à 0,03M. On effectue alors une nouvelle centrifugation dans les mêmes conditions, puis le surnageant est retiré et les particules sont redispersées dans 2mL de CTAB à 0,1M. Le tube est alors mis dans un bain d'eau à 100°C pendant 5 minutes puis laissé à température ambiante pendant 12 heures.

La suspension est alors prélevée en surface par petits volumes ($\approx 0,4$ mL) qui sont ensuite répartis dans des eppendorfs. Ces derniers sont étudiés par spectroscopie UV-visible (Figure 10). Les lots contenant des bâtonnets présentent un deuxième pic de résonance plasmon à plus grande longueur d'onde (≈ 700 nm) et sont écartés. Les lots présentant un unique pic à 535 nm sont rassemblés et conservés à 4°C. On note après purification un affinement du pic plasmon, caractéristique d'un lot de nanoparticules plus monodisperse.

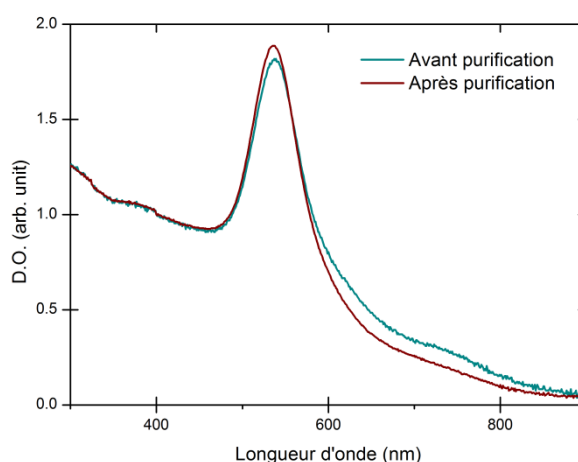


Figure 10 : Spectres UV-visible expérimentaux (normalisés à 400nm) du lot Au(48)@SiO₂(18) avant et après purification. On observe un affinement du pic plasmon à 535 nm et une disparition du pic secondaire vers 700nm.

d) Modification de surface (PEG)

Dans le but d'obtenir un système cœur écorce, nous souhaitons maintenant faire croître une écorce de silice autour des nanoparticules d'or. Cette étape nécessite que les particules soient dispersées dans l'éthanol, malheureusement si on effectue un échange de solvant à ce stade, les nanoparticules s'agrègent. Il est donc nécessaire de changer d'agent stabilisant pour permettre au système d'être stable dans l'éthanol.

○ Théorie:

En 2009 l'équipe de Liz-Marzán [12] propose l'utilisation d'une molécule de PEG modifiée par une fonction thiol, noté m(PEG)-SH (Figure 11), le O-[2-(3-Mercaptopropionylamino)ethyl]-O'-methylpolyethylene glycol, comme agent stabilisant pour permettre le passage des nanoparticules dans l'éthanol.

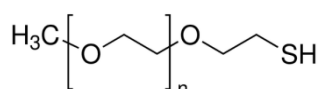


Figure 11 : Molécule de O-[2-(3-Mercaptopropionylamino)ethyl]-O'-methylpolyethylene (PEG)

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
O-[2-(3-Mercaptopropionylamino)ethyl]-O'-methylpolyethylene glycol	CH ₃ O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₂ CH ₂ -SH	Sigma-Aldrich	5000	401916-61

○ Calcul préliminaires :

L'équipe de Liz-Marzán propose d'utiliser 4 molécules de m(PEG)-SH par nm² de surface de particule à recouvrir.

Connaissant la concentration (par spectroscopie UV-vis) et le volume de la solution, ainsi que le diamètre des nanoparticules, il est aisé de calculer la surface développée par les nanoparticules d'or et par conséquent de calculer le nombre de molécules de m(PEG)-SH à ajouter.

○ Mode opératoire:

Préparer dans un tube en verre 10mL de solution de nanoparticules à 0,5 mM. Sous forte agitation, ajouter alors goutte à goutte, la quantité de m(PEG)-SH calculée. Laisser sous agitation 2 heures.

La réaction est initialement proposée pour 10mL de solution d'or à 0,5 mM, soit environ 10^{12} nanoparticules pour un diamètre de 48 nm. Toutefois il faut remarquer que nous avons testé ce procédé pour des volumes plus importants (de 10 mL à 1 L) et pour des nombres de particules différents (de 10^{11} à 10^{15}), ainsi que pour des diamètres de nanoparticules allant de 14 nm à 100 nm. L'étape de fonctionnalisation a toujours fonctionné. Cela permet en pratique d'économiser beaucoup de temps en évitant des centrifugations inutiles et en synthétisant en une étape de très grandes quantités.

e) Modification de la verrerie

○ Théorie:

Les premiers tests de formation d'écorce ont révélé un problème de rendement, en effet la majorité des particules restaient collées aux parois de la verrerie. Pour pallier à ce problème, nous avons fonctionnalisé toute la verrerie impliquée dans l'étape de croissance par l'octadécyltrichlorosilane (Figure 12). Cette molécule réagit par sa fonction silane sur la surface de la verrerie et la rend hydrophobe. Cette étape permet de passer de pertes de l'ordre de 90% à seulement 10% lors de cette étape.

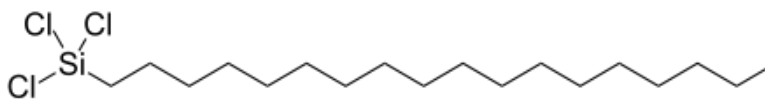


Figure 12 : Molécule d'octadécyltrichlorosilane.

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Octadécyltrichlorosilane	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃	Sigma Aldrich	387,93	112-04-9
Chloroforme	CHCl ₃	Sigma Aldrich	119,38	67-66-3

○ Synthèse:

Laver la verrerie au chloroforme puis, ajouter dans chaque récipient à fonctionnaliser une solution à 1% volumique d'octadécyltrichlorosilane dans du chloroforme. Laisser sous agitation durant 12 heures (en prenant soin de fermer hermétiquement la verrerie, le chloroforme s'évaporant très rapidement à température ambiante). Finalement, laver plusieurs fois au chloroforme pour éliminer au maximum l'octadécyltrichlorosilane en excès.

f) Croissance de l'écorce de silice

○ Théorie:

Après avoir dispersé les particules dans l'éthanol, il est possible de condenser préférentiellement un précurseur de silice, ici l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), à la surface des particules en suivant le protocole de Stöber [9].

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma Aldrich	208,33	78-10-4
Ammoniaque	NH ₄ OH	Sigma Aldrich	35,05	1336-21-6

○ Calculs préliminaires:

La quantité de TEOS introduite dans le milieu réactionnel dépend de l'épaisseur de silice souhaitée et du nombre et du diamètre des nanoparticules. La variation totale de volume correspondant à la croissance d'un nombre N_{NPs} de particules est donnée par :

$$V_{SiO_2} = N_{NPs}(V_f - V_{NPs}) = N_{NPs} \left[\frac{4\pi}{3} (r_f^3 - r_{NPs}^3) \right] \quad (2.6)$$

Où V_f , r_f , V_{NPs} et r_{NPs} sont respectivement les valeurs de volumes et rayons des nanoparticules d'or finales souhaitées et des nanoparticules d'or initiales. En considérant que

la cinétique de conversion de TEOS en silice est rapide et que cette réaction est totale, nous pouvons écrire la relation suivante entre le volume de TEOS et le volume de silice formé :

$$V_{TEOS} = \left(\frac{M_{TEOS}}{M_{SiO_2}} \right) \left(\frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{TEOS}} \right) V_{SiO_2} = 8,186 V_{SiO_2} \quad (2.7)$$

Où M et ρ désignent les masses molaire et volumique des produits, dont les valeurs sont égales à : $M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, $M_{TEOS} = 208,3 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{TEOS} = 0,933 \text{ g.cm}^{-3}$.

On peut alors réécrire l'expression de sorte à obtenir directement le volume de TEOS à ajouter en fonction du nombre de germes et du rayon des particules souhaités:

$$V_{TEOS} = 8,136 N_{NPs} \left[\frac{4\pi}{3} (r_f^3 - r_{NPs}^3) \right] \quad (2.8)$$

○ Synthèse:

Par centrifugation, remplacer le solvant des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le m(PEG)-SH par de l'éthanol absolu.

Préparer une solution contenant la quantité de TEOS calculée diluée dans 200 μL d'éthanol. Dans un ballon rond de 25 mL, ajouter dans l'ordre et sous forte agitation : les nanoparticules fonctionnalisées par le m(PEG)-SH dispersées dans 10 mL d'éthanol absolu, 1,9 mL d'eau milliQ, 130 μL d'ammoniaque à 30% et enfin la solution de TEOS. Laisser sous agitation durant 6 heures. Laver les particules par centrifugation pour éliminer les traces d'eau.

Dans le cas présent, nous avons une concentration initiale en nanoparticules $[\text{Au}] = 0,71 \text{ mM}$ dispersées dans 40 mL, soit $\approx 5.10^{12}$ nanoparticules de 48 nm de diamètre, et une écorce souhaitée de 18 nm, soit un ajout théorique de TEOS de 2,98 μL .

○ Résultat:

Après réaction, nous obtenons $\approx 4,75.10^{12}$ nanoparticules cœur écorce possédant un cœur de 48 nm de diamètre moyen et une écorce de silice de 18 nm d'épaisseur moyenne dispersées dans l'éthanol (Figure 13).

Le spectre d'absorption UV-visible (Figure 13) présente un pic d'absorption plasmon unique centré sur 545 nm. Ce lot de nanoparticules est nommé Au(48)@SiO₂(18) et sera utilisé pour fabriquer des matériaux (Chapitre 3) caractérisés dans cette thèse (Chapitre 4).

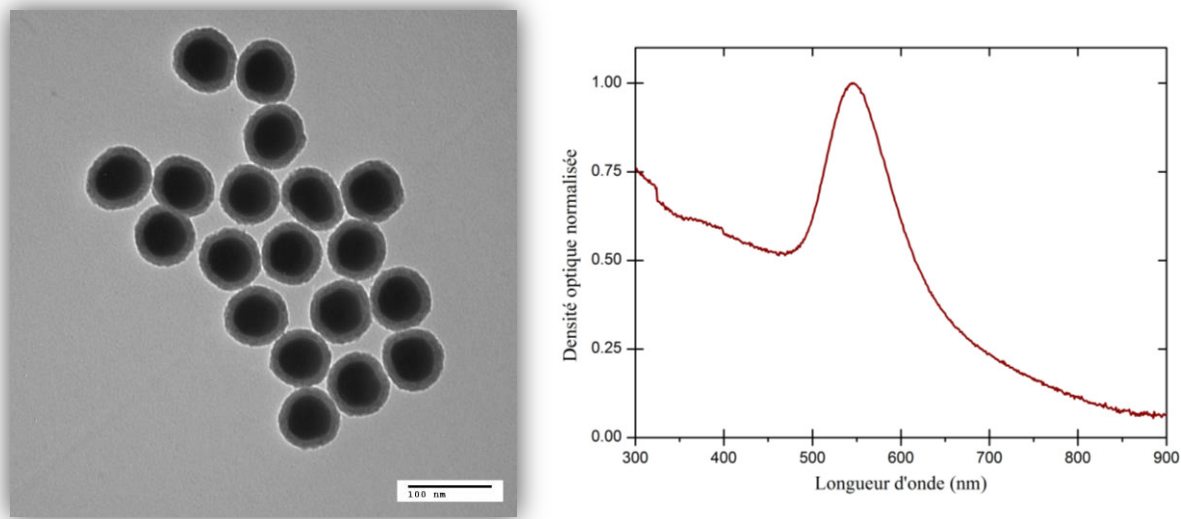


Figure 13 : Cliché de microscopie électronique en transmission (à gauche) et spectre UV-visible expérimental normalisé (à droite) du lot final Au(48)@SiO₂(18).

D'après les images de microscopies électronique à transmission, nous avons pu déterminer la dispersion de taille du cœur d'or et de l'épaisseur de l'écorce de silice (Figure 14). Nous obtenons un diamètre de cœur moyen de 48(±2)nm et une épaisseur de l'écorce de silice moyenne de 18(±2)nm.

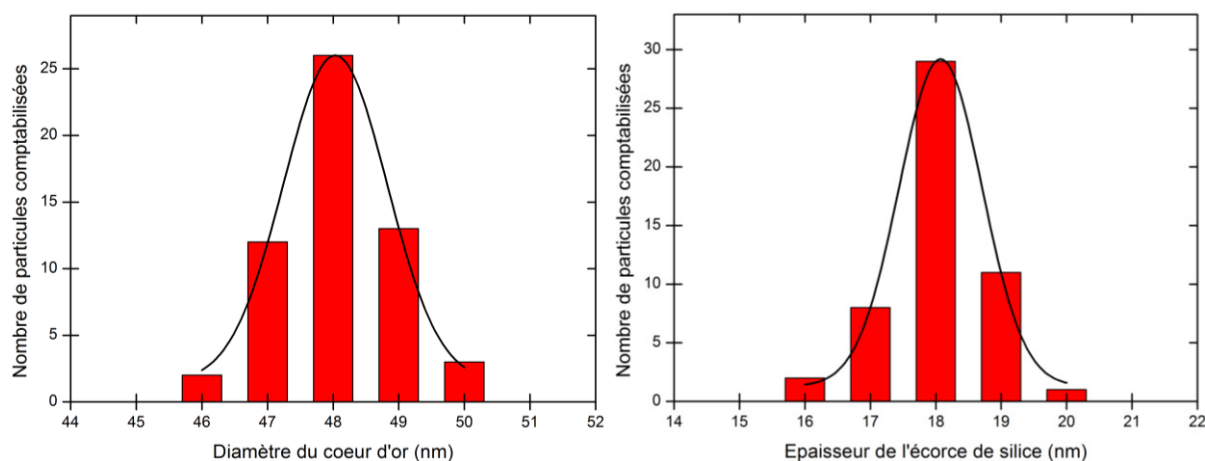


Figure 14 : Histogrammes de dispersion du diamètre des cœurs d'or (à gauche) et de l'épaisseur de l'écorce de silice (à droite) du lot Au(48)@SiO₂(18).

2.3.2 Voie Citrate : Lot Au(70)@SiO₂(15)

En 2011, M. Ferrié [21], en s'inspirant des travaux de Grabar [4] et Brown [22], améliore la synthèse par voie citrate de nanoparticules d'or sphérique de diamètre compris entre 40 et 100 nm. Cette méthode, bien que produisant des nanoparticules moins monodisperses en taille

et en forme que celles obtenues par la voie CTAB, est beaucoup plus rapide et permet de réaliser un plus grand nombre de nanoparticules par synthèse (environ dix fois plus). Compte tenu de notre objectif de réalisation de métamatériaux par auto-assemblage, c'est une voie très intéressante, car l'auto-assemblage nécessite d'importantes quantités d'objets.

a) Synthèse des cœurs d'or

La première étape consiste à produire des germes d'or d'environ 4 nm de diamètre en suivant le protocole mis au point par Brown [22].

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Alfa Aesar	393,83	16961-25-4
Citrate de sodium dihydrate	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	294,10	6132-04-3
Acide borohydrique	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	37,83	16940-66-2

○ Synthèse :

Dans un ballon, sont introduits dans l'ordre, sous agitation et à température ambiante, 95 mL d'eau et 1 mL d'une solution d'HAuCl₄ à 1% massique. Après 1 minute, sont ajoutés 2 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium à 38,8 mM, puis, après une minute supplémentaire, 1 mL d'une solution aqueuse d'acide borohydrique (NaBH₄) à 0,075% massique, fraîchement préparée. Le mélange est agité pendant 5 minutes puis stocké dans le noir à 4 °C pendant 3 heures minimum avant utilisation.

b) Croissance des cœurs d'or

L'étape de croissance est issue du procédé mis au point par Brown et al [22]. Il s'agit d'un procédé d'ensemencement où les nanoparticules de 4nm précédemment synthétisées sont utilisées comme germes et sont introduites au sein d'un nouveau milieu réactionnel contenant de l'acide tétrachloroaurique et du citrate de sodium. Au lieu de former de nouveaux germes, le sel d'or est réduit préférentiellement à la surface des nanoparticules existantes.

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Alfa Aesar	393,83	16961-25-4
Citrate de sodium dihydrate	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich	294,10	6132-04-3

○ Synthèse :

Dans un ballon de 1L, équipé d'une colonne réfrigérante, introduire 500 mL d'eau milliQ et 220 µL d'HAuCl₄ à 200 g.L⁻¹. Chauffer à 100 °C sous agitation. Une fois à reflux, ajouter 19 mg de citrate de sodium préalablement dissous dans 2 mL d'eau puis 300 µL de la solution de germes précédemment synthétisés. Le mélange est maintenu à reflux sous agitation pendant 15 min.

c) Modification de surface (PVP)

○ Théorie:

En vue d'enrober les nanoparticules d'une écorce de silice, il est nécessaire de modifier la surface de l'or pour la rendre vitriophile. En 2003, Graf *et al.* [11] montrent que cela peut être réalisé grâce à l'ajout de polyvinylpyrrolidone (Figure 15). Bien que généralement utilisé simplement pour ses propriétés de stabilisant et d'agent de dispersion, il se trouve que la polyvinylpyrrolidone (PVP) entraîne également une modification des propriétés de surface de nanoparticules en les rendant favorables à la condensation de la silice.

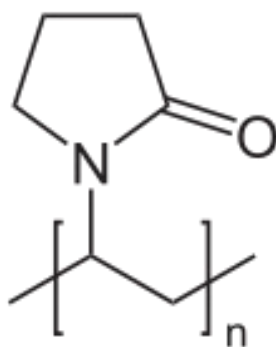


Figure 15 : Molécule de polyvinylpyrrolidone (PVP)

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Polyvinylpyrrolidone (K30)	(C ₆ H ₉ NO) _n	Alfa Aesar	29.000	9003-39-8

○ Synthèse :

Préparer une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone en mettant sous agitation durant 24h 1g de PVP K30 dans 20mL d'eau. Dans un ballon de 1 L, mélanger 500 mL de la suspension de nanoparticules préalablement synthétisés et les 20 mL de solution de PVP K30 puis laisser sous agitation durant 24h à température ambiante. Par centrifugations successives, remplacer l'eau par l'éthanol et concentrer les nanoparticules dans 10mL.

d) Croissance de l'écorce de silice

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma Aldrich	208,33	78-10-4
Ammoniaque	NH ₄ OH	Sigma Aldrich	35,05	1336-21-6

○ Synthèse :

Dans un ballon de 500 mL immergé dans un bain de glace, introduire les nanoparticules dispersées dans 10 mL d'éthanol, puis ajouter 250 mL d'éthanol et la quantité de TEOS nécessaire calculée en fonction de l'épaisseur de silice souhaitée. Laisser sous agitation durant 2 heures tout en maintenant le bain de glace autour du ballon. Ensuite, ajouter 15 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 30% massique et laisser sous agitation et à température ambiante durant 12h. Pour finir, effectuer trois lavages successifs de la suspension par centrifugation et redispersion dans l'éthanol.

○ Résultat:

On obtient un lot de nanoparticules cœur écorce dont le diamètre moyen du cœur d'or est de 70 nm et l'épaisseur moyenne de l'écorce de silice est de 15 nm, soit un diamètre moyen total de 100 nm par particule (Figure 16). On remarque la légère anisotropie des cœurs d'or caractéristique d'une croissance par voie citrate, et la rugosité de l'écorce de silice caractéristique de la croissance par voie PVP. L'absorption du pic plasmon est déterminée par spectrométrie UV-visible (Figure 16) et est maximale pour une longueur d'onde de 560 nm.

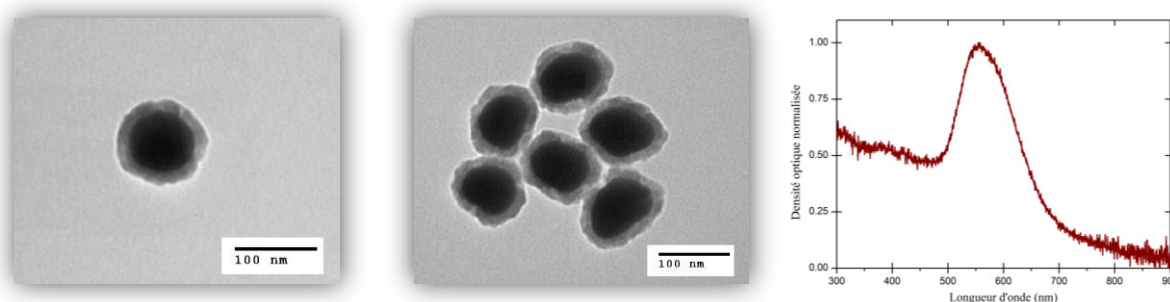


Figure 16 : Clichés de microscopie électronique en transmission (à gauche) et spectre UV-visible expérimental normalisé (à droite) du lot final Au(70)@SiO₂(15).

Cette voie de synthèse présente, toutefois, un facteur de qualité suffisant pour la grande majorité des applications des nanoparticules tout en ayant l'avantage de produire en une fois un grand nombre d'objets, typiquement, de l'ordre de 10^{13} nanoparticules.

D'après les images de microscopie électronique à transmission, nous avons pu quantifier la dispersion en taille du cœur d'or et de l'épaisseur de l'écorce de silice (Figure 17). Nous obtenons un diamètre de cœur de 70(±9)nm et une épaisseur de l'écorce de silice de 15(±4)nm.

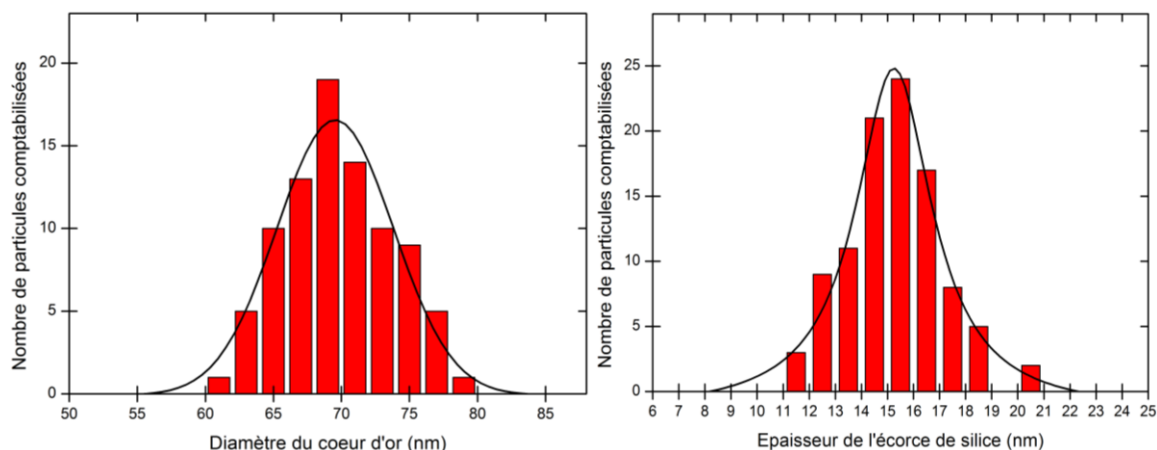


Figure 17 : Histogrammes de dispersion du diamètre des cœurs d'or (à gauche) et de l'épaisseur de l'écorce de silice (à droite) du lot Au(75)@SiO₂(15).

2.3.3 Voie hybride : Lot Au(14)@SiO₂(11)

Pour réaliser des cœurs d'or de ≈ 14 nm de diamètre, la méthode la plus simple et la plus rapide consiste à réaliser une synthèse de type Turkevich (voir 2.3.1.a). Etant donné qu'une étape de croissance n'est pas nécessaire pour ce type de cœur, il est possible de réaliser environ 10^{15} cœurs d'or par synthèse. C'est un nombre important puisqu'il s'agit de l'ordre de grandeur du nombre de nanoparticules nécessaire à la formation d'un matériau massif (de quelques mm³).

Le problème se trouve alors dans l'étape d'encapsulation. En effet, lorsqu'on cherche à faire croître une écorce de silice dans un milieu sel d'or/citrate, on utilise généralement la voie PVP. Ceci étant principalement dû au fait que c'est la voie historiquement la plus ancienne et que la voie PEG fut mise au point plus tard pour réaliser des synthèses en milieu contenant du CTAB. Il se trouve que pour des tailles de nanoparticules aussi petites, la voie PVP donne une écorce relativement grossière et polydisperse en épaisseur. Nous avons décidé de fonctionnaliser la surface des nanoparticules par un PEG-thiol avant d'effectuer la croissance de l'écorce de silice. Les premiers résultats furent encourageants et après quelques tests, nous avons mis au point une méthode reproductible permettant de synthétiser en très grande quantité des lots monodisperses en taille de type Au(14)@SiO₂.

a) Synthèse des cœurs d'or

La première étape est rigoureusement identique à celle présentée en 2.3.1.a. Il s'agit de la réduction d'un sel d'or selon la méthode Turkevich [2], en suivant un protocole adapté de Ji *et al.* [5].

b) Modification de surface (PEG)

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
O-[2-(3-Mercaptopropionylamino)ethyl]-O'-methylpolyethylene glycol	CH ₃ O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₂ CH ₂ -SH	Sigma Aldrich	5000	401916-61

○ Synthèse:

Effectuer un spectre UV-visible de la solution de Turkevich pour en connaître précisément la concentration, puis prélever 10^{14} nanoparticules (dans notre cas 34mL). Préparer une solution contenant 2 mg de m(PEG)-SH dilué dans 2 mL d'eau. Ajouter la solution de m(PEG)-SH diluée à la solution de nanoparticules goutte à goutte sous forte agitation.

c) Croissance de l'écorce de silice

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma Aldrich	208,33	78-10-4
Ammoniaque	NH ₄ OH	Sigma Aldrich	35,05	1336-21-6

○ Synthèse:

Par centrifugation, remplacer le solvant des nanoparticules d'or fonctionnalisées m(PEG)-SH (i.e. eau par éthanol absolu) et les concentrer dans 10 mL.

Préparer une solution contenant la quantité de TEOS calculée nécessaire, soit ici 15,67 μ L diluée dans 200 μ L d'éthanol. Dans un ballon rond de 25 mL fonctionnalisé (2.3.1.e), ajouter dans l'ordre et sous forte agitation : les 10^{14} nanoparticules fonctionnalisées par le m(PEG)-SH dispersées dans 10 mL d'éthanol absolu, 1,9 mL d'eau milliQ, 130 μ L d'ammoniaque à 30% et enfin la solution de TEOS. Laisser sous agitation durant 6 heures. Laver les particules par centrifugation pour éliminer les traces d'eau.

○ Résultat :

On obtient un lot de nanoparticules cœur écorce dont le diamètre moyen du cœur d'or est de 14 nm et l'épaisseur moyenne de l'écorce de silice de 11 nm, soit un diamètre moyen total de 36 nm par particule (Figure 18). L'absorption du pic plasmon est déterminée par spectrométrie UV-visible (Figure 18) et est maximale pour une longueur d'onde de 528 nm.

Cette voie de synthèse permet de fabriquer des lots de nanoparticules monodisperses et en grand nombre (10^{15} Nps/synthèse). Toutefois, le diamètre du cœur d'or est limité par la synthèse de Turkévich et est donc peu variable.

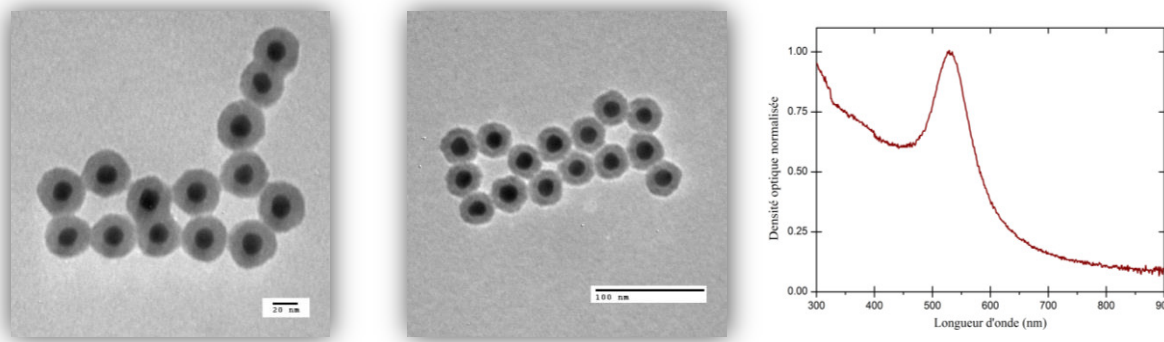


Figure 18 : Clichés de microscopie électronique en transmission (à gauche) et spectre UV-visible expérimental normalisé (à droite) du lot final Au(14)@SiO₂(11).

D'après les images de microscopie électronique à transmission, nous avons pu quantifier la dispersion en taille du cœur d'or et de l'épaisseur de l'écorce de silice (Figure 19). Nous obtenons un diamètre de cœur de $14(\pm 1,5)$ nm et une épaisseur de l'écorce de silice de $11(\pm 1)$ nm.

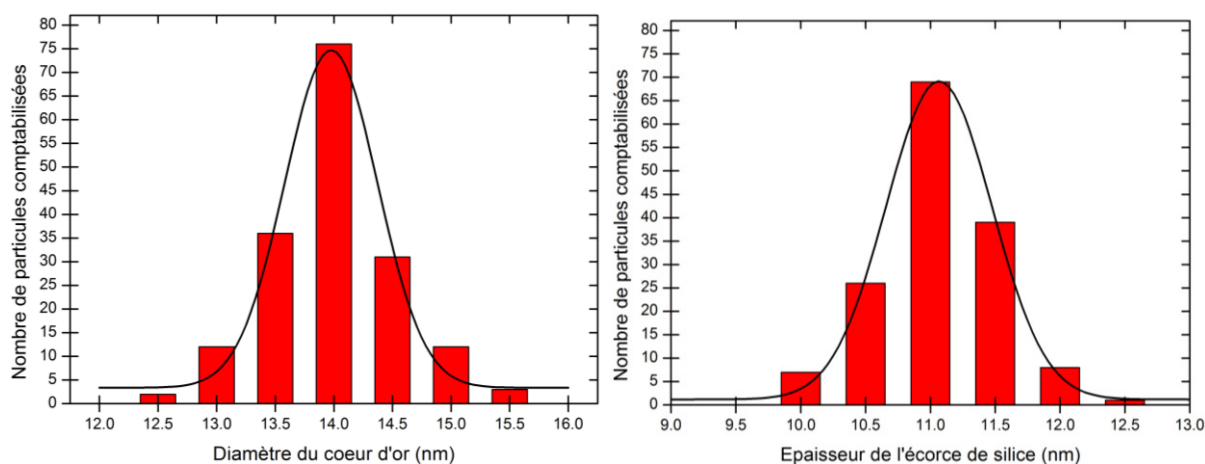


Figure 19 Histogrammes de dispersion du diamètre des cœurs d'or (à gauche) et de l'épaisseur de l'écorce de silice (à droite) du lot Au(14)@SiO₂(11).

2.4 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur d'or et écorce de silice fluorescente

2.4.1 Introduction

Dans le but de compenser les pertes inhérentes à la forte absorption des cœurs métalliques, nous décidons de fabriquer des nanoparticules actives, c'est-à-dire contenant des molécules fluorescentes dont la bande d'émission coïncide avec la bande d'absorption des nanoparticules. Les preuves expérimentales de la compensation de perte dans de tels systèmes existent, mais aucune théorie ne permet à ce jour de décrire entièrement le phénomène.

Dans cette partie, nous décrivons les techniques chimiques mises en œuvre pour réaliser des lots de nanoparticules possédant un cœur d'or enrobé d'une écorce de silice fluorescente.

2.4.2 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Coumarine 522b

a) Propriétés de fluorescence

Nous avons réalisé les spectres d'absorption et de fluorescence de la coumarine 522b dans l'éthanol (Figure 20).

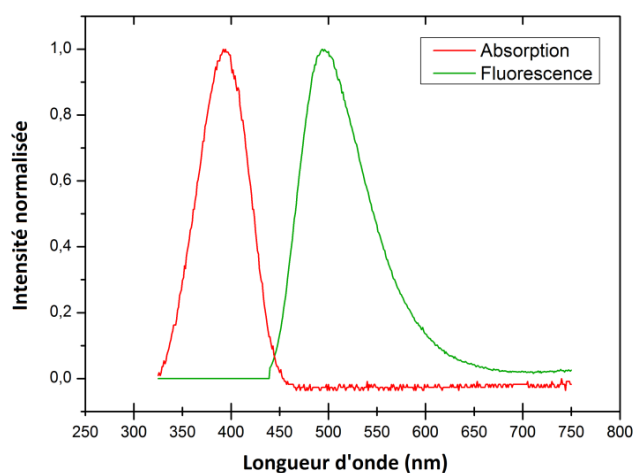


Figure 20 : Spectres expérimentaux normalisés d'absorption et d'émission de la molécule de coumarine 522b dans l'éthanol.

On observe que l'absorption maximale est obtenue pour une longueur d'onde de 390 nm et que l'émission maximale est obtenue pour une longueur d'onde de 500 nm. La molécule de coumarine 522b est donc intéressante pour une utilisation couplée avec des cœurs d'or de

14 nm dont la bande d'absorption plasmon se trouve dans cette gamme spectrale. De plus, la molécule de coumarine 522b présente un écart spectral important entre sa zone d'émission et la zone d'absorption, relativement rare pour des molécules fluorescentes organiques, qui facilite l'étude postérieure des phénomènes physiques.

b) Croissance de l'écorce fluorescente

Bien qu'offrant des propriétés de fluorescence particulièrement intéressantes pour notre étude, la coumarine 522b présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être modifiée chimiquement simplement pour y ajouter une fonction silane. Nous avons donc choisi, pour l'incorporer à l'écorce de silice, d'utiliser un processus d'encapsulation. Pour cela, nous saturons le milieu de synthèse en fluorophore lors de la condensation de la silice pour qu'une partie des molécules de coumarine soit emprisonnée dans le réseau de silice.

Les cœurs d'or utilisés sont issus de la synthèse discutée préalablement dans le point 2.2.3. Il s'agit de cœurs d'or de 14 nm de diamètre, fonctionnalisés par le m(PEG)-SH.

Pour réaliser la croissance de l'écorce fluorescente, nous prélevons $4 \cdot 10^{13}$ cœurs d'or et les concentrons dans 10 mL d'éthanol absolu.

Le mode opératoire est alors le suivant : dans un ballon rond de 25 mL, ajouter dans l'ordre et sous forte agitation : les nanoparticules fonctionnalisées par le m(PEG)-SH dispersées dans 10 mL d'éthanol absolu, 1,9 mL d'eau milliQ, puis 29 mg de coumarine 522b. Laisser sous agitation durant 20 minutes puis ajouter 130 μ L d'ammoniaque à 30%. Enfin, ajouter la quantité de TEOS nécessaire à la croissance de l'écorce. Laisser sous agitation durant 6 heures. Rincer les particules par centrifugation pour éliminer les traces d'eau.

Les particules obtenues (Figure 21) présentent une taille similaire à celles synthétisées sans molécules fluorescentes.

Le spectre UV-visible des particules (Figure 21) est également identique à celui obtenu sans molécules fluorescentes, la bande d'absorption des molécules fluorescentes étant masquée par la diffusion et les transitions interbandes de l'or.

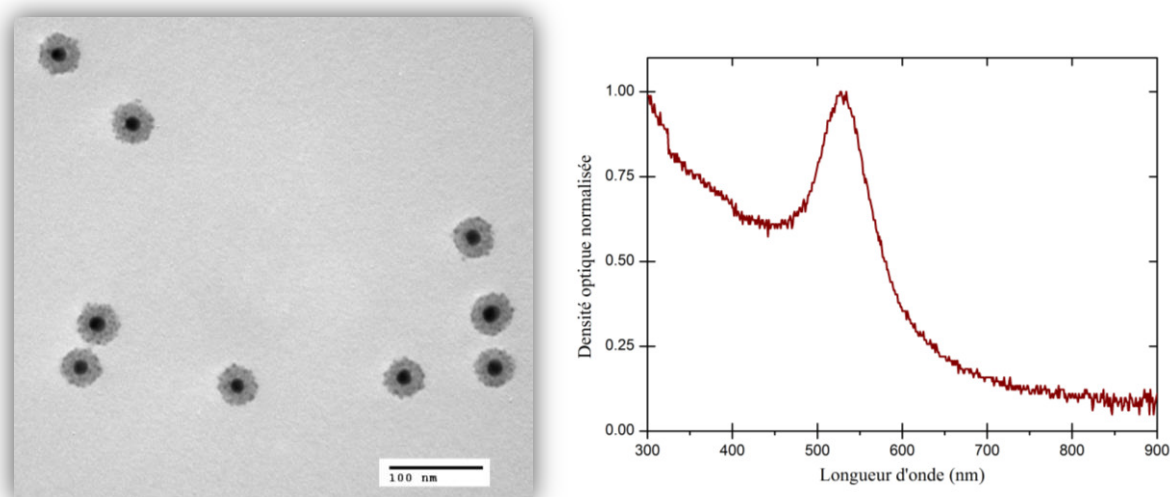


Figure 21 : Clichés de microscopie électronique en transmission (à gauche) et spectre UV-visible expérimental normalisé (à droite) du lot final Au(14)@[SiO₂+Coumarine522b](11).

2.4.3 Ecorce de silice fluorescente contenant de la Rhodamine B

a) Modification de la rhodamine commerciale

Nous avons également utilisé une deuxième molécule fluorescente : la rhodamine B isothiocyanate (RITC). Cette molécule présente l'avantage de pouvoir être modifiée en suivant le protocole de van Blaaderen [20] dans le but de lui ajouter un groupement silane qui permettra son greffage covalent avec la silice (Figure 5). Pour cela, nous formons une fonction thiourée à partir des fonctions isothiocyanate de la RITC et amine de l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane).

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Rhodamine B isothiocyanate (RITC)	C ₂₉ H ₃₀ ClN ₃ O ₃ S	Sigma Aldrich	536,08	36877-69-7
3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅)	Sigma Aldrich	221,37	919-30-2

○ Synthèse:

Dans un ballon, introduire 100 mg de RITC et 100 mL d'éthanol absolu. Mettre le ballon sous circulation d'azote et agitation magnétique. Ajouter ensuite 44 μL d'APTES et laisser sous agitation durant 24 heures. Après réaction, une partie de l'éthanol est évaporé grâce à un évaporateur rotatif. La solution finale, de concentration voisine de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, est stockée sous argon dans le noir à 4°C .

b) Propriétés de fluorescence

Nous avons réalisé les spectres d'absorption et de fluorescence de la rhodamine B modifiée APTES (noté RITC-APTES) dans l'éthanol (Figure 22). On observe que l'absorption maximale est obtenue pour une longueur d'onde de 550 nm et que l'émission maximale est obtenue pour une longueur d'onde de 575 nm. La molécule de RITC-APTES est donc intéressante pour une utilisation avec des cœurs d'or de 70 à 100 nm de diamètre qui présentent une bande plasmon dans cette gamme spectrale

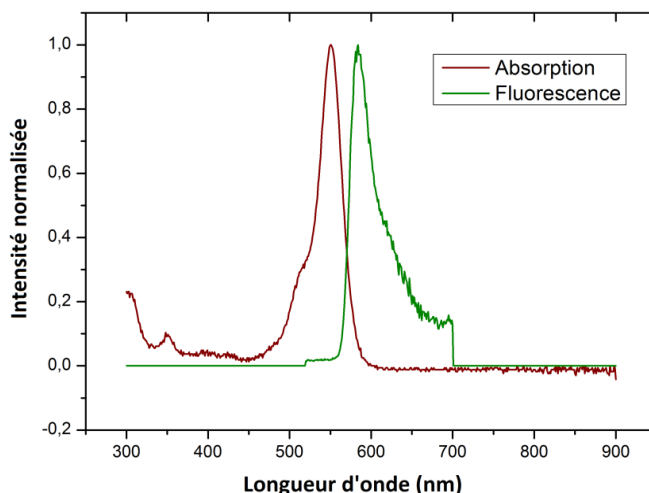


Figure 22 : Spectres d'absorption et d'émission expérimentaux normalisés de la molécule de Rhodamine B isothiocyanate modifiée APTES dans l'éthanol.

c) Croissance de l'écorce fluorescente

Nous avons réalisé deux lots de nanoparticules présentant une écorce de silice fluorescente. Le premier avec des cœurs de 70 nm de diamètre et le second avec des cœurs de 14 nm de diamètre. Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant :

Effectuer la fonctionnalisation des cœurs d'or par le m(PEG)-thiol (voir 2.3.1.d), puis, prélever et concentrer les particules dans 10 mL d'éthanol absolu. Nous avons utilisé 10^{13}

nanoparticules pour les cœurs de 70 nm de diamètre et 10^{14} pour les cœurs de 14 nm de diamètre.

Calculer la quantité de TEOS nécessaire (voir 2.3.1.f), soit dans le cas des cœurs de 14nm de diamètre 12,86 μL de TEOS (pour une écorce de 11 nm), et dans le cas des cœurs de 70nm de diamètre 28,15 μL de TEOS (pour une écorce de 15 nm).

Préparer une solution contenant la quantité de TEOS calculée diluée dans 200 μL d'éthanol. Ajouter ensuite 5 μL de solution de RITC-APTES à 1,5 g.L^{-1} .

Dans un ballon rond de 25 mL, ajouter dans l'ordre et sous forte agitation : les nanoparticules fonctionnalisées par le m(PEG)-SH dispersées dans 10 mL d'éthanol absolu, 1,9mL d'eau milliQ, 130 μL d'ammoniaque à 30% et enfin la solution de TEOS/RITC-APTES. Laisser sous agitation durant 6 heures. Laver les particules par centrifugation pour éliminer les traces d'eau.

2.5 Synthèse de nanoparticules actives de type cœur de silice fluorescent et écorce d'or

2.5.1 Introduction

Nous avons également synthétisé des particules avec un cœur de silice fluorescent et une écorce d'or. Tout comme les nanoparticules d'or, les écorces d'or possèdent une résonance plasmon. De plus, lors de l'excitation plasmonique, l'écorce d'or génère en son cœur une zone de champ électromagnétique intense, à l'endroit même où sont placées les molécules fluorescentes, ce qui laisse espérer un comportement unique.

2.5.2 Synthèse

a) Cœur de silice

Les cœurs de silice sont synthétisés en suivant le protocole de Stöber-Fink-Bohn [9]. Pour cela, on mélange 100 mL d'éthanol absolu et 18 mL d'eau milliQ que l'on place sous agitation à 40°C durant 30 minutes. On ajoute ensuite, 5mL d'ammoniaque à 30% et 7,5 mL de TEOS. On prépare en parallèle un deuxième lot de particules de silice fluorescentes. Le mode opératoire est le même, sauf lors de la dernière étape où l'on ajoute 7,35 mL de TEOS et 0,14 mL de RITC-APTES ($1,5 \text{ g.L}^{-1}$). Le mélange est laissé sous agitation durant 1 heure puis lavé trois fois par centrifugation et redispersion dans l'éthanol absolu.

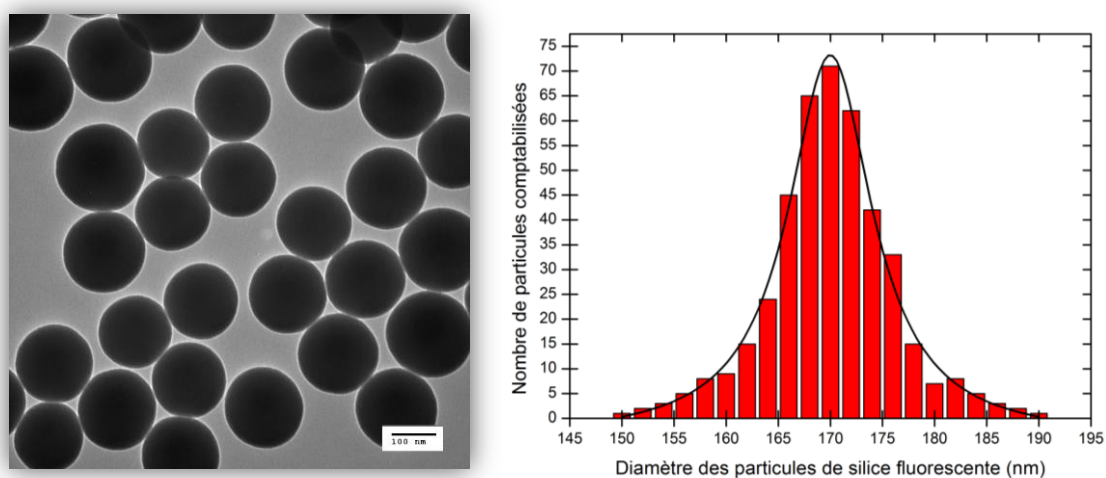


Figure 23 : Cliché de microscopie électronique en transmission (à gauche) et histogramme de taille des particules de silice fluorescentes contenant de la rhodamine B de $170(\pm 20)$ nm de diamètre.

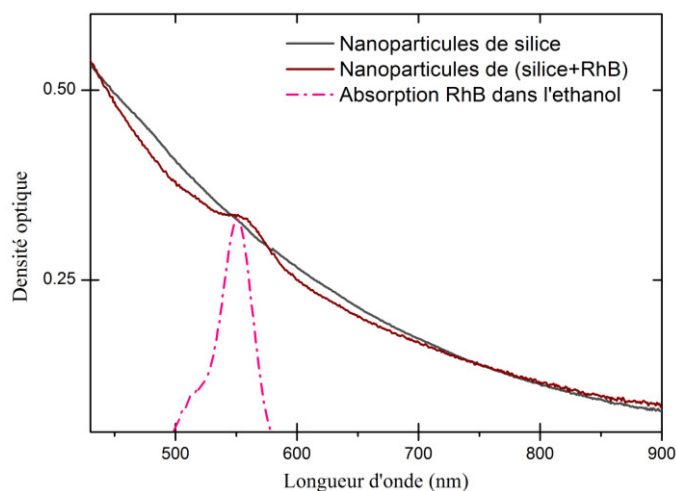


Figure 24 : Spectres d'absorption normalisés (dans l'éthanol) d'une suspension de nanoparticules de silice ainsi que d'une suspension de nanoparticules de (silice+RhB) et de la rhodamine B isocyanate.

On obtient des lots de nanoparticules de silice et de silice fluorescente de diamètre moyen de $170(\pm 20)$ nm (Figure 23). Il est possible de mettre en évidence l'incorporation des molécules de rhodamine en comparant les spectres d'absorption UV-visible des différents lots obtenus (Figure 24).

b) Fonctionnalisation de surface (APTES)

Il est nécessaire de fonctionnaliser la surface de la silice pour permettre la formation d'une écorce d'or autour des particules. Pour cela, on utilise l'APTES qui possède d'un côté une fonction silane qui permet le greffage avec la silice et une fonction amine qui peut réagir avec l'or.

La fonctionnalisation est obtenue en prélevant 1 mL de sphère de silice de concentration 16 g.L^{-1} (déterminée par extrait sec), et en les ajoutant à 98 mL d'eau milliQ et 1 mL d'APTES, le tout sous agitation pendant 6 heures. Finalement, le mélange est chauffé à 50°C pendant une heure puis, lavé trois fois par centrifugation et redispersion dans l'éthanol absolu.

c) Greffage de germes d'or

La première étape consiste à préparer une solution de germes d'or de 4 nm de diamètre en suivant le protocole de Duff que nous avons détaillé préalablement en 2.3.2.a.

On ajoute ensuite, 15 mL de cette solution de germes d'or (large excès) à la solution de sphères de silice fonctionnalisées. Les germes d'or chargés négativement se fixent sur les fonctions amines chargées positivement et recouvrent de façon homogène la surface des

particules (Figure 25). Le mélange est laissé sous agitation pendant 6 heures puis lavé trois fois par centrifugation et redispersion dans l'éthanol absolu pour enlever l'excès de germes d'or en suspension.

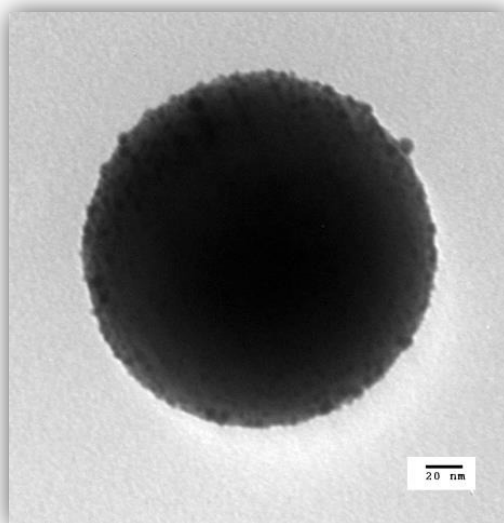


Figure 25 : Nanoparticule de silice fluorescente décorée de nanogermes d'or de 4 nm de diamètre.

d) Croissance de l'écorce d'or

○ Réactifs utilisés :

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	N° CAS
Acide tétrachloroaurique(III) trihydraté	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Alfa Aesar	393,83	16961-25-4
Chlorure d'hydroxylammonium	NH ₂ OH.HCl	Sigma-Aldrich	69,49	5470-11-1
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃ .	Sigma-Aldrich	138,21	584-08-7

○ Synthèse :

Il est maintenant possible d'effectuer la réduction d'un sel d'or sur les germes en vue d'obtenir une écorce continue. Le protocole que nous avons utilisé est inspiré des travaux de Brinson, Phonthammachai et Yong [17].

Pour obtenir une écorce homogène, il est nécessaire de ralentir la cinétique de la réaction. Pour cela, nous choisissons d'employer un réducteur lent, le chlorhydrate d'hydroxylamine (NH₂OH.HCl), et également d'abaisser le degré d'oxydation du sel d'or. Nous préparons alors une solution de 1L de sel d'or HAuCl₄ à 4,35x10⁻⁴M à laquelle, nous ajoutons 249 mg de

K_2CO_3 . La solution initialement jaune devient alors incolore en quelques heures, traduisant la réduction des ions Au^{+III} en Au^{+I} . Cette solution est conservée à 4°C durant 2 jours avant utilisation.

La croissance de l'écorce est segmentée en plusieurs étape de croissance partielle jusqu'à obtention d'un résultat jugé adéquat par l'expérimentateur. Chaque étape de croissance se déroule selon le protocole suivant : ajouter 68,6mL de solution $HAuCl_4/K_2CO_3$ aux sphères de silice fonctionnalisées puis ajouter au pousse seringue 34,3mL à 69mL/h d'une solution de $NH_2OH.HCl$ à $1,87 \times 10^{-3}M$. Les particules sont ensuite lavées par centrifugation puis examinées au microscope électronique à transmission (TEM). Si l'écorce n'est pas complète, effectuer une étape de croissance supplémentaire.

○ Résultats:

Nous obtenons des particules cœur écorce possédant un cœur de silice fluorescent de $170(\pm 20)nm$ de diamètre et une écorce d'or de $25(\pm 15)nm$ d'épaisseur (Figure 26).

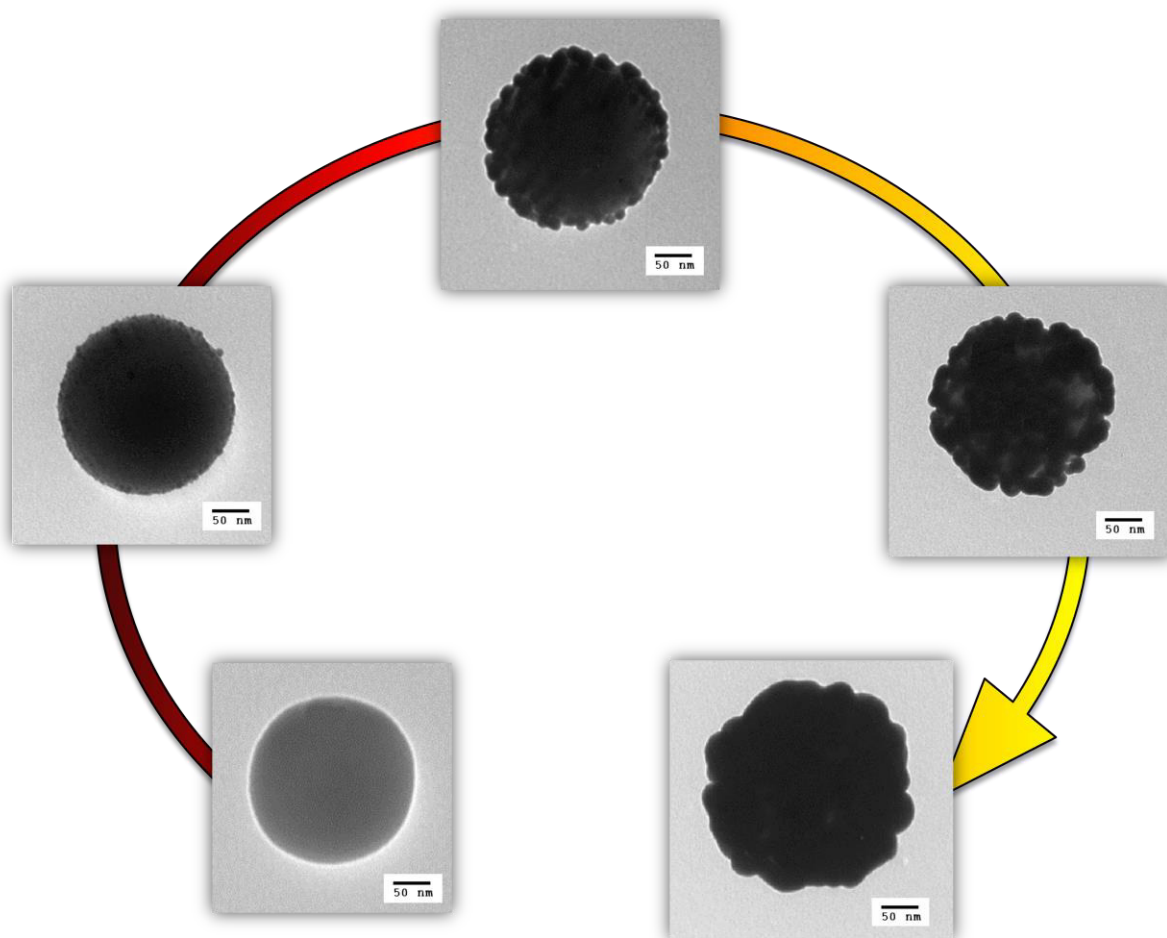


Figure 26 : Schéma représentant l'avancement de la réaction de croissance de l'écorce d'or au travers d'images de microscopie électronique en transmission (TEM).

2.6 Conclusion

Ce chapitre présente les différentes techniques de synthèse mises en œuvre pour la fabrication des particules plasmoniques de type cœur écorce utilisées dans la suite de cette thèse.

Nous avons détaillé les synthèses de trois lots de type cœur d'or et écorce de silice, présentant une fraction volumique en or croissante, à savoir : Au(11)@SiO₂(14), Au(48)@SiO₂(18) et Au(75)@SiO₂(15).

Nous avons également présenté la synthèse de lots similaires mais dont l'écorce de silice contient des molécules fluorescentes de coumarine 522b ou de rhodamine B.

Et pour finir nous avons présenté la synthèse d'un lot de nanoparticules dont le cœur de silice fluorescent est enrobé d'une écorce d'or.

References Bibliographiques

- [1] M. Faraday, "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Phil Trans R Soc Land*, no. 147, pp. 145–181, 1857.
- [2] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, pp. 55–75, 1951.
- [3] G. Frens, "Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions," *Nat. PhysSci*, no. 241, p. 20, 1973.
- [4] K. C. Grabar, R. Griffith Freeman, M. B. Hommer, and M. J. Natan, "Preparation and characterization of Au colloid monolayers," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 4, pp. 735–743, 1995.
- [5] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, and X. Peng, "Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: The third role of citrate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 45, pp. 13939–13948, 2007.
- [6] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, "Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 6782–6786, 2001.
- [7] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. García De Abajo, and L. M. Liz-Marzán, "Seeded growth of submicron Au colloids with quadrupole plasmon resonance modes," *Langmuir*, vol. 22, no. 16, pp. 7007–7010, 2006.
- [8] N. R. Jana, "Nanorod shape separation using surfactant assisted self-assembly," *Chem. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 1950–1951, 2003.
- [9] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, 1968.
- [10] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, and P. Mulvaney, "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles," *Langmuir*, vol. 12, no. 18, pp. 4329–4335, 1996.
- [11] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, and A. Van Blaaderen, "A general method to coat colloidal particles with silica," *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6693–6700, 2003.
- [12] C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R. A. Álvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, and L. M. Liz-Marzán, "Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13894–13899, 2009.
- [13] R. D. Averitt, D. Sarkar, and N. J. Halas, "Plasmon resonance shifts of Au-coated Au₂S nanoshells: Insight into multicomponent nanoparticle growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 22, pp. 4217–4220, 1997.
- [14] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, no. 2–4, pp. 243–247, 1998.
- [15] C. Graf and A. Van Blaaderen, "Metallodielectric colloidal core-shell particles for photonic applications," *Langmuir*, vol. 18, no. 2, pp. 524–534, 2002.
- [16] T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, and T. R. Lee, "Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers," *Langmuir*, vol. 18, no. 12, pp. 4915–4920, 2002.
- [17] N. Phonthammachai, J. C. Y. Kah, G. Jun, C. J. R. Sheppard, M. C. Olivo, S. G. Mhaisalkar, and T. J. White, "Synthesis of contiguous silica-gold core-shell structures: Critical parameters and processes," *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 5109–5112, 2008.
- [18] J. Zhang and J. R. Lakowicz, "Metal-enhanced fluorescence of an organic fluorophore using gold particles," *Opt. Express*, vol. 15, no. 5, pp. 2598–2606, 2007.
- [19] A. De Luca, M. Ferrié, S. Ravaine, M. La Deda, M. Infusino, A. R. Rashed, A. Veltri, A. Aradian, N. Scaramuzza, and G. Strangi, "Gain functionalized core-shell nanoparticles:

- The way to selectively compensate absorptive losses,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 18, pp. 8846–8852, 2012.
- [20] A. van Blaaderen and A. Vrij, “Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres,” *Langmuir*, vol. 8, no. 12, pp. 2921–2931, 1992.
- [21] M. Ferrié, “Design de particules plasmoniques pour le contrôle de l’absorption et de l’émission de la lumière,” Thèse, Université de Bordeaux 1, 2011.
- [22] K. R. Brown, D. G. Walter, and M. J. Natan, “Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions. 2. Improved control of particle size and shape,” *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 306–313, 2000.

Chapitre 3 : Elaboration de matériaux 2D et 3D par assemblage dirigé

Sommaire

3.1 Introduction.....	85
3.2 Etat de l'art.....	86
3.2.1 Assemblage de matériaux par la technique de Langmuir-Blodgett.....	86
a) Introduction : cas des molécules amphiphiles	86
b) Application aux nanoparticules	89
c) Paramètres ajustables	91
3.2.2 Assemblage de matériaux par évaporation microfluidique	97
a) Introduction.....	97
b) Assemblage par microfluidique.....	97
c) Microévaporation.....	99
3.3 Résultats expérimentaux	101
3.3.1 Matériaux réalisés par abaissement de surface.....	101
a) Dispositif expérimental.....	101
b) Mode opératoire.....	101
c) Particules de type Au(70)@SiO ₂ (15).....	105
d) Particules de type Au(48)@SiO ₂ (18)	107
e) Particules de type Au(14)@ SiO ₂ (11).....	110
f) Conclusion.....	111
3.3.2 Matériaux réalisés par évaporation microfluidique	112
a) Introduction.....	112
b) Dispositif expérimental.....	112
c) Mode opératoire	113
d) Résultat	114
3.4 Conclusion	117

3.1 Introduction

Après avoir synthétisé avec succès différents types de nanoparticules aux propriétés plasmoniques intéressantes, nous allons maintenant nous intéresser à la formation de matériaux à partir de ces objets.

Compte tenu du nombre important de particules nécessaire à la formation d'échantillons de taille macroscopique ($\approx 10^{15}$ particules de 100nm de diamètre sont nécessaires pour obtenir un échantillon de 1cm^3) nous nous sommes tournés vers les techniques d'auto-assemblage.

Nous aborderons tout d'abord les assemblages réalisés au moyen d'une variante de la technique de Langmuir-Blodgett, qui permet de réaliser des matériaux de très faible épaisseur (jusqu'à la monocouche de nanoparticules). Puis nous présenterons les assemblages réalisés par évaporation microfluidique, une technique qui permet de fabriquer des matériaux 3D de dimensions macroscopiques.

3.2 Etat de l'art

3.2.1 Assemblage de matériaux par la technique de Langmuir-Blodgett

a) Introduction : cas des molécules amphiphiles

Irvin Langmuir est un physico-chimiste américain dont les travaux sur les forces interfaciales à la surface de liquides lui ont valu un prix Nobel en 1932. Il s'intéresse en particulier au comportement de molécules amphiphiles à la surface de l'eau [1]. Une molécule amphiphile est une molécule constituée à la fois d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile. Ces molécules se positionnent spontanément à l'interface air-eau permettant ainsi la formation d'une monocouche de molécules nommées film de Langmuir (voir Figure 1).

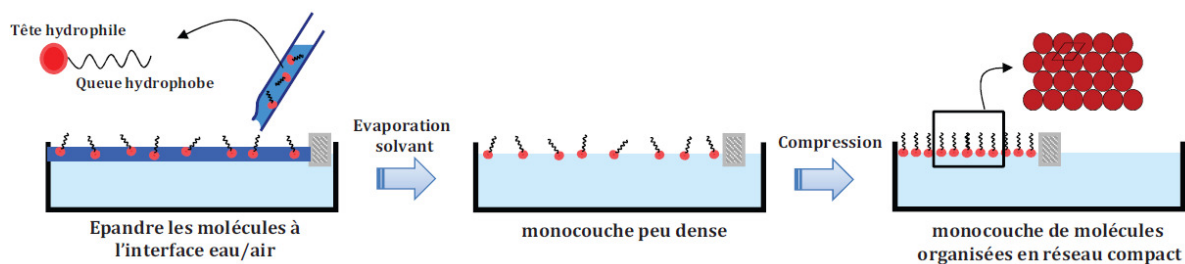


Figure 1 : Schéma de la formation d'une couche de Langmuir dans le cas classique de molécules amphiphiles.

La première étape de la formation du film de Langmuir consiste à positionner les molécules à l'interface de façon contrôlée. Pour cela on utilise généralement une solution de molécules diluées dans un solvant volatil non miscible à l'eau. Cette solution est ensuite déposée à l'interface air-eau. L'évaporation du solvant laisse alors un film peu dense de molécules à la surface de l'eau que l'on comprime à l'aide de barrières mobiles afin de former une couche dense et organisée.

L'évolution du film de Langmuir au cours de la compression est suivie au moyen d'une balance de Wilhelmy qui mesure la pression de surface du système. Avant de décrire le dispositif, nous rappelons brièvement les notions de pression et tension de surface. À l'interface d'un milieu dense et d'une phase gazeuse, la matière n'est pas, localement, dans le même état à cause de

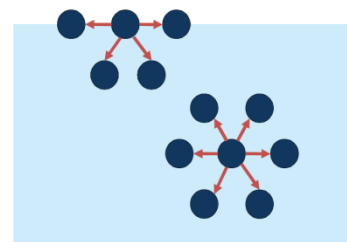


Figure 2 : Illustration des forces appliquées aux molécules de surface et de volume.

l'absence de molécules d'un côté de l'interface (Figure 2). On peut donc associer à l'interface une certaine énergie par unité de surface (exprimée en J/m^2) dont l'origine est la force de cohésion entre molécules identiques. Un point de vue équivalent est qu'il existe, au voisinage de l'interface, une certaine contrainte en tension parallèle à l'interface ; c'est-à-dire une force par unité de longueur, exprimée en N/m . On parle donc indifféremment d'énergie ou de tension de surface. L'ajout de molécules de nature différente à l'interface stabilise les molécules de surface, et ainsi la tension de surface du système diminue. La pression de surface, notée π , est alors la différence entre la tension de surface de la sous phase notée γ_0 et celle du film notée γ : $\pi = \gamma_0 - \gamma$.

La balance de Wilhelmy (Figure 3) est un instrument permettant de mesurer une quantité proportionnelle à la tension de surface. Il s'agit simplement d'un matériau hydrophile, de dimensions connues, relié à un capteur qui mesure la force exercée par l'interface. Ainsi la tension de surface est calculée par la relation $\gamma = \frac{F}{2l \cdot \cos \theta}$.

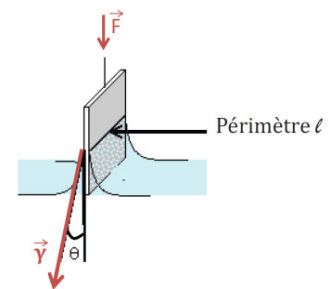


Figure 3: Balance de Wilhelmy

Du fait de ses fortes interactions intermoléculaires (i.e. liaisons hydrogènes), l'eau possède une des plus fortes tensions superficielles, avec une valeur de 73 mN/m à 20°C .

La mesure de la pression de surface, rapportée à l'aire disponible par molécule, permet de tracer l'isotherme de compression du système, qui permet l'étude des différents états du film à l'interface.

L'isotherme de compression présente 4 stades distincts caractéristiques représentés sur la Figure 4. La première phase, dite phase gaz, est caractérisée par une faible augmentation de pression lors du rapprochement des barrières, car les molécules ont encore suffisamment de place pour ne pas interagir avec leurs voisines. La seconde phase, dite phase liquide, est caractérisée par une augmentation progressive de la pression de surface due au rapprochement des molécules qui induit l'apparition de forces intermoléculaires. La troisième phase, dite phase solide, présente une augmentation très importante de la pression de surface dû au fait que les molécules forment une monocouche dense à la surface de l'eau. Finalement, si les barrières sont encore rapprochées, l'aire par particule n'est plus suffisante et la monocouche s'effondre par flambage.

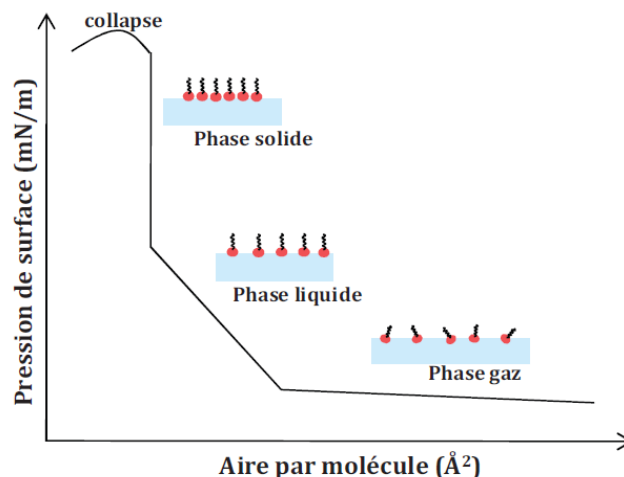


Figure 4 : Représentation d'une isotherme de compression classique d'un acide gras.

Katherine Burr Blodgett a travaillé en collaboration avec I. Langmuir pour permettre le transfert des films de Langmuir sur substrat solide [2], [3], principalement le verre. Le transfert se fait en immergeant et en émergeant un substrat perpendiculairement à la surface, au moment où le film de Langmuir est dans la phase solide (voir Figure 5). Lors du processus, l'aire de la monocouche consommée par la déposition est compensée par un rapprochement des barrières mobiles (i.e. la pression de surface est maintenue constante). De façon générale, les substrats utilisés sont de nature hydrophile ce qui permet le mouillage de ce dernier lors de la première pénétration dans l'eau, et le dépôt d'une monocouche de molécules lors de la première émergence.



Figure 5 : Transfert d'un film de Langmuir de molécules amphiphiles lors de l'immersion d'un substrat hydrophobe a) et de l'émergence b) d'un substrat hydrophile.

Il est possible de contrôler le nombre de couches et leur structure en faisant varier le nombre et la vitesse des cycles d'immersion/émergence du substrat. Cette technique de dépôt est particulièrement adaptée au cas des films de molécules amphiphiles qui sont souvent suffisamment souples pour supporter la contrainte mécanique imposée par la courbure du ménisque.

b) Application aux nanoparticules

L'adaptation de la technique de Langmuir-Blodgett pour l'assemblage de nanoparticules est contre intuitive au premier abord, principalement car les nanoparticules ne présentent pas le caractère amphiphile des molécules pour lesquelles la technique fut développée. Toutefois, cela est possible si la présence de la nanoparticule stabilise le système. La condition de stabilité s'exprime alors (en négligeant la gravité, ce qui est légitime pour des nanoparticules) en fonction de l'immersion de la nanoparticule et des tensions de surface des différentes phases :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{sphère/air}} - \gamma_{\text{sphère/eau}}}{\gamma_{\text{eau/air}}}$$

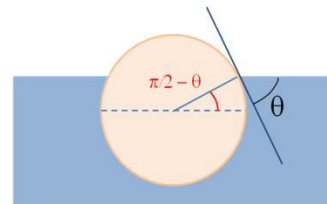


Figure 6 : Equation d'Young-Dupré reliant l'angle de contact θ d'une particule à la surface de l'eau et les tensions de surface γ des différents éléments.

Ainsi, si la condition $-1 < (\gamma_{\text{sphère/air}} - \gamma_{\text{sphère/eau}}) / (\gamma_{\text{eau/air}})$ est respectée alors la particule est piégée à la surface. Le problème se complexifie lorsque plusieurs particules piégées sont en interaction.

Pour des particules de densité forte, ou de taille importante, la gravité et la poussée d'Archimède ne sont plus négligeables et la ligne de contact eau/sphère/air est courbée. Cette déformation entraîne un déplacement de la loi d'équilibre de Young-Dupré et la courbure générée entre deux particules crée une nouvelle force, dont l'expression résulte de la résolution de l'équation de Laplace. Chan *et al.* [4] ont développé un modèle pour permettre d'estimer la force de capillarité exercée entre deux particules à l'approche sphérique ou cylindrique de différentes tailles et montré qu'elle peut être soit attractive soit répulsive. Ces résultats servent de base à de nombreux travaux [5]–[9]. Même s'il s'avère que la force capillaire entre deux particules de petites tailles (μm) est négligeable, elle ne l'est plus lors de la formation d'un film de particules car les agrégats intermédiaires deviennent suffisamment gros pour être influencés par les forces de capillarité.

Lorsque les particules sont immergées dans l'eau, elles se polarisent ce qui entraîne la présence d'un nuage de contre-ions autour de la partie immergée de la nanoparticule, et une répulsion électrostatique entre les nanoparticules (voir Figure 7). Aveyard *et al.* [10] ont mis

en avant l'importance non négligeable de la concentration des ions dans la sous-phase sur l'organisation des particules.

Finalement, si les particules sont suffisamment proches les unes des autres, les forces attractives de Van der Waals sont à prendre en compte. Willams et Berg [11] ont mis en avant la nécessité de tenir compte de l'asymétrie de la particule lors de l'évaluation des interactions de Van der Waals car la constante d'Hamaker est différente suivant le milieu ambiant. Les travaux considérant ces deux forces [5]–[7] utilisent différentes expressions basées sur la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO). Les forces de Van der Waals sont responsables de la rigidité importante des films de nanoparticules de petites tailles, qui est un problème majeur lors de l'étape de transfert du film. Ces différentes forces sont récapitulées sur la Figure 7.

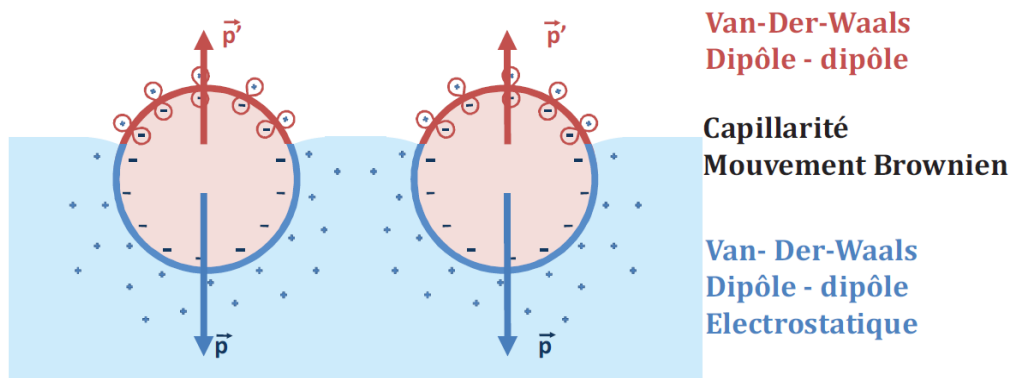


Figure 7 : Schéma récapitulatif des interactions entre deux particules à l'interface air/liquide.

Les isothermes de compression obtenues pour des films de particules diffèrent de ceux obtenus pour les systèmes à base de molécules amphiphiles comme on peut le voir sur la Figure 8. Pour les faibles taux de compression, la pression de surface est quasiment nulle indiquant l'absence d'interaction entre les particules. Cela correspond à la phase gaz décrite dans le cas des molécules amphiphiles. Dans un second temps, la pression de surface augmente brusquement reflétant la présence de fortes interactions entre particules, que l'on assimile à l'état solide des diagrammes précédants. Si la compression est trop élevée alors le film casse. On note ainsi que la principale différence entre les systèmes à base de molécules amphiphiles et les systèmes à base de particules est que ces derniers ne présentent généralement pas la phase dite liquide correspondant à une augmentation progressive de la pression de surface.

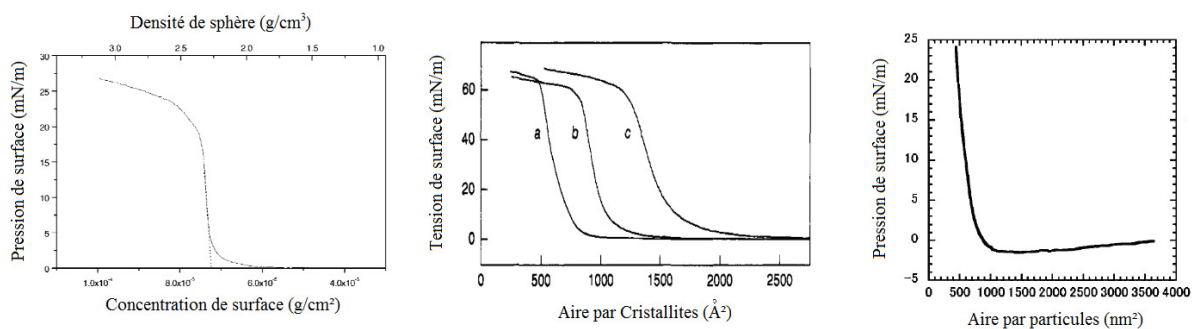


Figure 8 : Isothermes obtenues sur différents systèmes. A gauche, nanoparticules de silice de 530 nm de diamètre [12]. Au centre, nanocristaux de CdSe de a- 2,5 nm b- 3 nm c- 3,6 nm de diamètre [13]. A droite, nanoparticules d'or de 17 nm de diamètre [14].

Cela peut s'expliquer par le comportement radicalement différent des particules à la surface de l'eau. En effet, dans le cas de films de nanoparticules, il se forme, dès l'épandage, des îlots [15]–[17], dont la structure interne semble être organisée [14], [18]. Ceci est dû au flux d'évaporation du solvant d'épandage qui rapproche les particules entre elles, mais surtout, aux forces attractives liées à l'hydrophobicité des particules qui tendent à conserver le contact entre particules pour diminuer les interactions avec l'eau. Ainsi, la taille des îlots sera proportionnelle à l'hydrophobicité des particules assemblées [19]. Les domaines formés sont répartis sur toute la surface et ne sont pas en interaction, ce qui explique la pression de surface nulle malgré la présence de zones denses pouvant être cristallines. La compression permet un rapprochement des îlots jusqu'à les mettre en contact et former un film continu entre les barrières entraînant une augmentation brutale de la pression de surface. De plus, le film obtenu est en général trop rigide pour être transféré sur un substrat immergé verticalement et il est nécessaire d'utiliser des techniques de dépôt différentes. Au final, le dépôt d'un film de Langmuir de nanoparticules de bonne qualité nécessite de multiples précautions que nous allons détailler.

c) Paramètres ajustables

○ *Fonctionnalisation de surface des particules :*

Fonctionnaliser la surface des particules est crucial pour contrôler à la fois le degré d'hydrophobicité des particules ($\gamma_{\text{sphère/eau}}$) et les interactions interparticulaires à courte portée. Dans la littérature, on trouve plusieurs études sur l'influence de la fonctionnalisation de surface des particules sur la formation de films de Langmuir. Des films de particules d'or ont été obtenus à partir de particules fonctionnalisées avec des alcanes-thiols [20], [21] ou des amines [22]. Des modifications de surface différentes ont été utilisées pour la formation de

films de billes de silice : Szekere *et al.* [23] ainsi que Van Duffel *et al.* [12] ont utilisé le chlorure de [3-(triméthoxysilyle)-propyl] triméthylammonium, Bardosva *et al.* [24] ont utilisé du 3-(triméthoxysilyle) propyl méthacrylate et Reculosa *et al.* [25] ont étudié des films de Langmuir de silice fonctionnalisée avec de l'aminopropyltriéthoxysilane et de l'allyltriméthoxysilane. Tolnai *et al.* [19] ont fait varier le taux d'hydrophobicité en contrôlant le taux de greffage de triméthylsilyle N,N-diméthylcarbamate. Ils observèrent que si les particules sont trop hydrophobes les interactions particule-particule deviennent très fortes. Le film est alors trop rigide et ne peut pas être homogène sur toute la surface. L'équipe de Huang [26] a aussi observé que les interactions hydrophobes, limitent les réarrangements des îlots à la surface de l'eau (étude faite sur des particules d'or). Le choix de la modification de surface sera donc important pour obtenir des films de Langmuir homogènes.

○ Solvant d'épandage :

Le solvant d'épandage doit avoir trois caractéristiques principales: il doit être un bon dispersant pour les particules, ne pas être miscible avec la sous-phase, et s'évaporer rapidement à température ambiante. Il peut également permettre une amélioration de l'arrangement s'il possède une synergie particulière avec la fonctionnalisation.

Par exemple, l'équipe de Pei [27] étudia l'organisation de particules d'or fonctionnalisées avec du dodecanethiol à l'interface air-eau en fonction du solvant d'épandage. Ils montrèrent que si le solvant avait une bonne affinité avec la fonction de surface des particules, l'organisation était meilleure (voir Figure 9). Un peu plus tôt, l'équipe de Huang [20] avait proposé une étude similaire sur les vitesses d'évaporation qui démontre qu'une évaporation lente du solvant laisse la possibilité aux particules de former des agrégats, voire de les faire coalescer, lors de l'augmentation de la concentration locale due à l'évaporation.

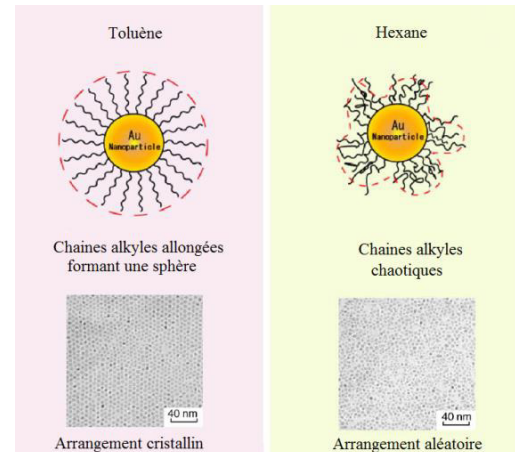


Figure 9 : Influence de la nature du solvant sur l'organisation de particules d'or. Le toluène permet le déploiement homogène des chaînes alkyles à la surface des particules d'or, ce qui permet un assemblage final de meilleure qualité que dans le cas où le solvant est l'hexane qui n'a pas d'interactions particulières avec le dodecanethiol. [27]

○ Concentration et quantité de particules utilisées :

En 1998, l'équipe d'Horvölgyi *et al.* [28] remarque l'existence d'un gradient de pression le long du film : les particules ne sont pas soumises aux mêmes conditions à proximité des

barrières (où leur rapprochement est forcé), et loin des barrières. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le nombre de particules à la surface est grand. Horvölgyi *et al.* [28] concluent alors qu'il est nécessaire de travailler avec des faibles quantités de particules pour avoir une mesure de pression représentative.

Outre la quantité déposée, la concentration de la solution semble jouer un rôle important sur l'organisation des particules sur l'eau. Huang *et al.* [20] ont observé qu'une solution diluée était plus favorable à la formation d'un film organisé, comme on peut le voir sur la Figure 10.

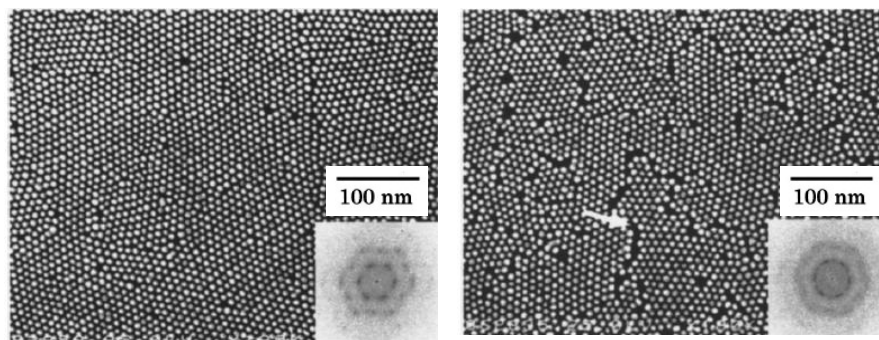


Figure 10 : Effet de la concentration en particules d'or dans la solution d'épandage sur l'organisation finale du film. [20]
A gauche : 0,06mg/mL, A droite : 0,6mg/mL

○ *Formation du film de Langmuir :*

Une fois que la fonctionnalisation, le solvant, et la concentration sont fixés, la technique d'épandage elle-même présente une importance notable. Peng et Barnes [29] mirent en évidence qu'un épandage aléatoire à la surface de l'eau était plus favorable qu'un épandage localisé près des barrières de compression. En effet, à cause du faible déplacement des particules à la surface, il est bénéfique d'épandre sur toute la surface de la cuve pour avoir une répartition homogène des particules.

Le mode de compression présente également une importance. Il existe deux géométries de compression : la compression asymétrique, pour laquelle la cuve de Langmuir est constituée d'une seule barrière mobile et la compression symétrique pour laquelle la cuve de Langmuir possède deux barrières mobiles. Peng et Barnes [29] observèrent qu'une compression symétrique permettait de modérer les inhomogénéités le long du film. Néanmoins, c'est le mode de compression, continue ou par paliers, qui a l'effet le plus important. Une compression par paliers va induire une relaxation du film à chaque palier, c'est-à-dire donner le temps aux particules de se déplacer à la surface de l'eau afin d'améliorer la qualité du film. On comprend donc que la vitesse de compression est également un paramètre important. En

effet, si le film est comprimé trop rapidement, les particules n'ont pas le temps de se déplacer et de s'organiser correctement, laissant place à un gradient de pression le long du film. En revanche, une compression suffisamment lente permet d'éviter, ou du moins de diminuer, cette création d'inhomogénéités.

La sous-phase présente également un intérêt. En effet, en contrôlant le pH de la sous-phase [30], certains agents de surface peuvent être ionisés, ce qui donne naissance à des interactions répulsives (électrostatique) qui améliorent la qualité de l'arrangement.

○ *Mode de transfert :*

Le transfert du film de Langmuir sur un substrat solide ne se limite pas à la méthode proposée par Katherine Blodgett. Différents modes de transfert ont été mis au point pour contourner les difficultés de transfert, telles que la rigidité d'un film ou encore le manque d'affinité entre le substrat et les particules (ou molécules), et sont récapitulés sur la Figure 11.

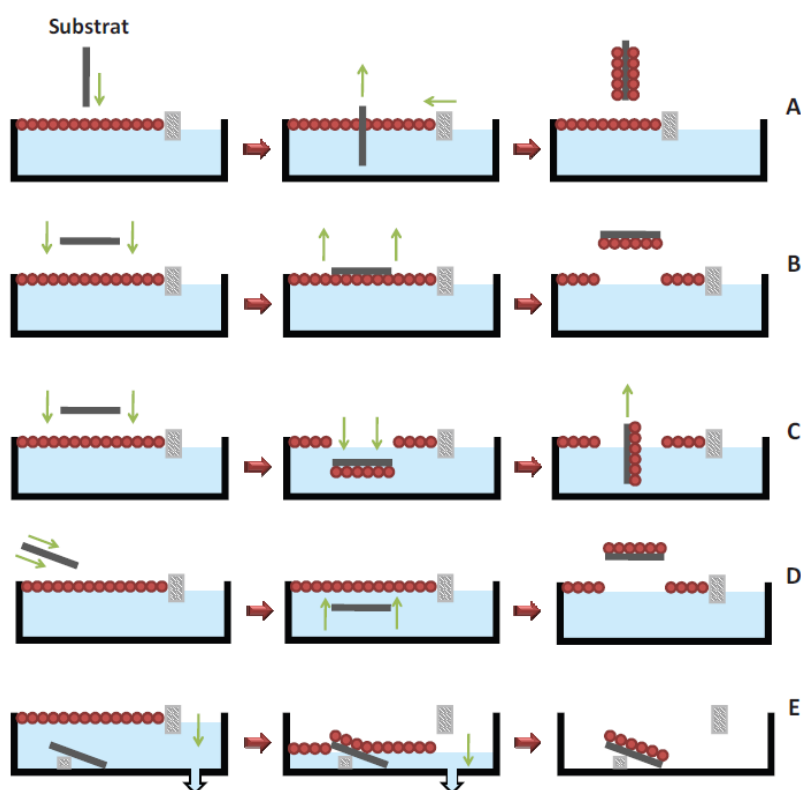


Figure 11 : Schéma représentant les différents modes de transfert classique. A) Blodgett B) Schaefer C) Schaefer plongé D) « Cuillère » E) Abaissement de surface.

La déposition verticale mise au point par Katherine Blodgett (Figure 11A) est à la fois la méthode de transfert la plus ancienne et la plus utilisée. La contrainte principale de cette technique est qu'elle nécessite un film peu rigide. Dans ce mode de transfert, la vitesse de

déposition a une importance capitale. Lors de sa thèse sur l'étude de la formation de films de Langmuir de particules de silice, Stéphane Réculusa [31] observa qu'une immersion lente du substrat pouvait entraîner la re-déposition des particules présentes sur le substrat et suggéra de travailler avec une vitesse d'immersion rapide. D'autres auteurs [22], [12] ont travaillé avec un transfert lors de l'émersion. Dans certain cas (films rigides), l'immersion est évitée en plaçant le substrat dans la sous-phase avant même d'avoir épandu les particules [17], [20], [32]. Cette manœuvre permet d'éviter de détruire le film de particules lors de l'immersion du substrat, du moins pour le premier transfert. Stéphane Réculusa constata également que la nature du substrat avait une influence majeure sur la qualité du dépôt : après avoir testé le transfert sur des substrats de différentes natures, il conclut que le mouillage du substrat par la sous-phase semblait être un critère indispensable à la déposition.

Massé *et al.* [33] étudièrent l'influence de la vitesse d'émersion sur la qualité des cristaux colloïdaux obtenus. Pour cela ils comparèrent l'allure des pics de Bragg (qui rendent compte de l'organisation des particules) sur les spectres de transmission effectués sur quatre échantillons élaborés avec des vitesses de transfert différentes. Ils montrèrent ainsi que plus la vitesse d'émersion est lente, meilleure est l'organisation des particules (voir Figure 12).

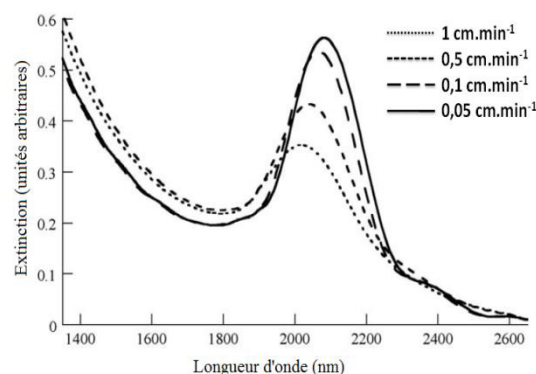


Figure 12 : Effet de la vitesse d'émersion du substrat sur le dépôt (spectre de transmission avec présence du pic de Bragg)

En 1938, Langmuir et Schaefer [34] développent une technique de transfert alternative appelée "transfert de type Langmuir-Schaefer" (voir Figure 11B). Dans leurs expériences, un substrat est abaissé quasi parallèlement à la surface du film. Une fois que ce dernier est en contact avec les molécules, il est relevé, soulevant avec lui le film de molécules. C'est donc une technique permettant seulement des dépôts de monocouche. Ils remarquèrent que dans certains cas ce mode de transfert était plus efficace que la déposition verticale. En effet, l'absence de l'étape d'immersion et d'émersion permet d'éviter la courbure du film et son éventuelle rupture, notamment lorsque le film est rigide. Bardosova *et al.* [24] combinent le mode de transfert de type Langmuir-Blodgett à celui proposé par Schaefer : une première couche de particules de silice est déposée suivant le protocole de Schaefer, les couches suivantes sont ensuite déposées lors de l'immersion et de l'émersion verticales du substrat.

Afin de favoriser le départ des particules de l'interface eau/air, ce mode de déposition nécessite une grande affinité entre ces dernières et le substrat. De plus, une approche parfaitement parallèle et un arrêt du substrat suffisamment proche de la surface peut s'avérer difficile à mettre en œuvre. Pour faciliter la déposition des particules (choix du substrat et instrumentation), différentes voies de transfert, inspirées de la déposition horizontale, ont été proposées.

Dans le mode de déposition mis au point par Langmuir et Schaefer, la remontée parallèle du substrat peut engendrer une déformation de la surface en entraînant l'eau (par capillarité) en plus des particules. L'eau alors déposée peut déformer le film. Brown *et al.* [35] proposèrent une légère modification du transfert horizontal qui permet notamment d'éviter ce phénomène. Le substrat est approché parallèlement à la surface de Langmuir jusqu'au contact avec les particules puis est immergé dans la sous-phase, toujours parallèlement à la surface, forçant la déposition des particules, puis il est retiré perpendiculairement à la surface (voir Figure 11C). Pour ce faire, ils utilisèrent un substrat hydrophobe pour transférer des particules hydrophobes (nanoparticules d'or fonctionnalisées avec du dodécane-thiol). Cette étude démontre l'importance des forces d'interactions entre le substrat et les particules.

Li *et al.* [36] présentent une méthode de transfert horizontal permettant de déposer des particules de natures différentes sur n'importe quel substrat. Pour cela, le transfert ne se fait pas par simple contact entre les particules et le substrat, mais le substrat est immergé dans la sous-phase avec un angle de 5 à 10°, puis est retiré doucement, soulevant ainsi les particules de la surface (Figure 11 D). Conserver un angle minime rend plus favorable la déposition du film de particules. Ce mode de transfert est surtout utilisé pour le transfert de films formés spontanément à l'interface (pas de compression) [37].

Zasadzinski *et al.* [38] ont proposé une adaptation du transfert de type Schaefer. Le substrat est placé dans la sous-phase avant l'épandage des molécules. Une fois la couche de Langmuir formée, la sous-phase est lentement aspirée afin d'abaisser doucement la surface jusqu'au substrat pour y déposer le film (voir Figure 11E). Initialement cette méthode de transfert permettait d'étudier au même emplacement un film de molécules à la surface de l'eau et une fois déposé sur substrat. Plus récemment, dans le cas d'une expérience de Langmuir sur des particules, Weekes *et al.* [39], suivi de Vogel *et al.* [40], réutilisèrent ce procédé qui permet un bon transfert de monocouches rigides. Vogel *et al.* suggérèrent de sécher le substrat avec un angle de 45° pour faciliter l'évaporation de la sous-phase (dans leur cas, de l'eau). Cette

méthode a été utilisée avec succès par L. Malassis [41] pour le transfert de nanoparticules Ag@SiO₂. Nous l'utiliserons dans ce travail.

3.2.2 Assemblage de matériaux par évaporation microfluidique

a) Introduction

Si le transfert de type Langmuir-Schaefer permet la formation de monocouches d'excellente qualité pour les mesures optiques, la fabrication de films multicouches nécessite de très grandes quantités de nanoparticules et devient très fastidieuse pour de grands nombres de couches et totalement irréalisable pour des échantillons réellement 3D (épaisseur $\gg \lambda$). La méthode directe d'assemblage tridimensionnelle par voie microfluidique devient alors plus rapide et plus économe en nanoparticules.

Les techniques de microfluidique voient le jour dans les années 1980, portées par l'avènement des techniques de microélectronique, qui facilitent la création de canaux micrométriques de géométries contrôlées. Il s'agit d'une science multidisciplinaire dont les applications sont nombreuses, en physique, chimie ou biologie. La microfluidique est généralement définie comme la manipulation de fluides à très faible nombre de Reynolds par confinement géométrique à une échelle submillimétrique. Il résulte de cet effet d'échelle des profils d'écoulement parfaitement laminaires donnant lieu à de nouvelles possibilités de contrôle.

b) Assemblage par microfluidique

Les principales techniques d'auto-assemblage microfluidique sont basées sur l'évaporation d'une suspension colloïdale et l'auto-organisation des objets. De nombreux travaux sur des géométries variées rapportent l'assemblage de particules nanométriques de nature chimique diverses. Par exemple Yang *et al.* [42] présentent un dispositif microfluidique, schématisé sur la Figure 13, permettant la création de cristaux colloïdaux par capillarité à partir d'une suspension de particules de silice. Les travaux de Kim *et al.* [43] concernent quant à eux une cellule ouverte sur le dessus permettant l'évaporation du solvant et l'auto-organisation de particules colloïdales sur un volume de 0,01x20x50mm³.

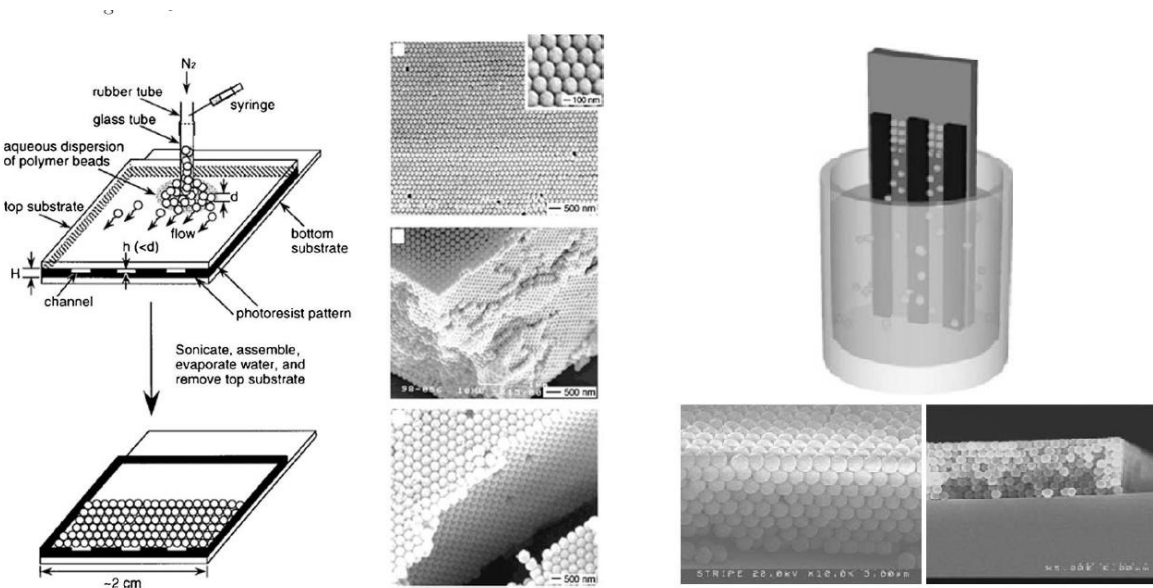


Figure 13: A gauche et au centre : Schéma du dispositif microfluidique par évaporation de Kim et al..[43] et images MEB du matériau réalisé. A droite : Schéma du dispositif microfluidique par capillarité de Yang et al..[42] et images MEB du matériau réalisé.

Il faut en effet noter que les techniques d'assemblage microfluidique, en plus de permettre une organisation quasi-cristalline (comme on peut le voir sur les images MEB de la Figure 13) permettent également de réaliser des matériaux tridimensionnels aux dimensions contrôlées.

Il existe également des dispositifs permettant la réalisation de cristaux colloïdaux en quelques minutes, c'est le cas des puces développées par Lee *et al.* [44]. Les canaux micrométriques sont gravés dans une puce de polymère ouverte sur le dessus pour permettre l'évaporation du solvant, puis le dispositif est mis en rotation dans une centrifugeuse pour concentrer les particules aux extrémités des canaux. Après 15 minutes seulement on obtient un cristal colloïdal de particules au bout de chaque canal, comme on peut le voir sur la Figure 14. Cela peut être utile dans le cas, courant, de suspensions colloïdales dont la stabilité ne dépasse pas quelques heures.

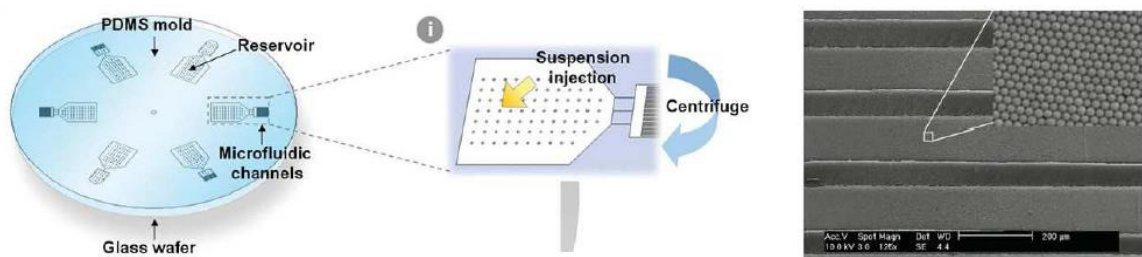


Figure 14 : A gauche : Schéma de la puce développée par Lee et al.. [44] permettant la réalisation de structures compactes de particules en seulement 15 minutes. A droite : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'assemblage.

c) Microévaporation

La microévaporation est une technique particulière de microfluidique où la vitesse d'évaporation du solvant est un paramètre contrôlé. Elle est basée sur la pervaporation de l'eau à travers une membrane solide polymérique, c'est-à-dire l'évaporation de l'eau au travers de la membrane poreuse ou non. La pervaporation est un procédé couramment utilisé pour un grand nombre d'applications industrielles, notamment pour la dépollution d'effluents aqueux ou la séparation de phase dans le domaine de la déshydratation des solvants organiques [45], [46]. Ce phénomène est possible grâce à la haute perméabilité à l'eau d'une membrane polymère hydrophile. Même à travers un matériau hydrophobe, comme le polydiméthylsiloxane (PDMS), souvent utilisé pour ce genre de systèmes, la perméabilité de l'eau est 100 fois plus importante que celle de gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène [47]. La pervaporation de l'eau le long du canal microfluidique induit une dépression dans le canal qui entraîne un écoulement compensateur, du réservoir vers l'extrémité du canal, comme schématisé sur la Figure 15a.

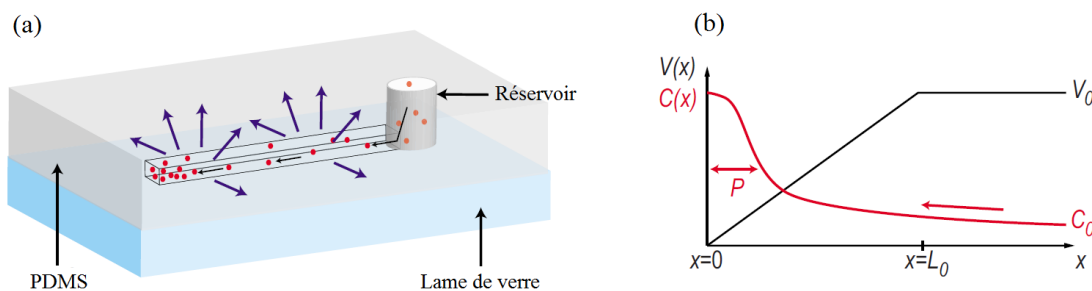


Figure 15 : (a) Schéma explicatif de l'écoulement induit. Le liquide est placé dans le réservoir et pénètre dans le canal où pervaporation induit un écoulement du réservoir vers l'extrémité du canal, jusqu'à l'épuisement de la suspension dans le réservoir. (b) Graphique représentant la concentration en nanoparticule $C(x)$ et la vitesse de l'écoulement dans le canal $V(x)$ en fonction de la position dans le canal (l'origine de l'axe des abscisses étant ici l'extrémité du canal [48]).

La vitesse d'évaporation de l'eau est contrôlée soit dès la conception du système par l'épaisseur de la membrane ou encore durant l'expérience en faisant varier l'humidité du milieu environnant. Ce dispositif, appelé microévaporateur, est inspiré des travaux de Verneuil *et al.* [49]. et Randall *et al.* [50].

Récemment, Leng *et al.* [51], [52], [48], [53]–[55] ont développé un microévaporateur dédié à l'assemblage de nanoparticules à partir d'une suspension colloïdale (Figure 16). Leur microévaporateur est basé sur la perméabilité sélective du PDMS à l'eau mais pas aux nanoparticules. Comme précédemment, l'évaporation du solvant entraîne un écoulement compensateur, mais les nanoparticules ne s'évaporant pas, il se produit une augmentation

constante de la concentration de la suspension le long du canal (Figure 15b). Finalement les nanoparticules s'accumulent à l'extrémité du canal jusqu'à nucléation d'un état dense. Ensuite, le flux de nanoparticules entraîne la croissance de cet état dense jusqu'à épuisement du réservoir.

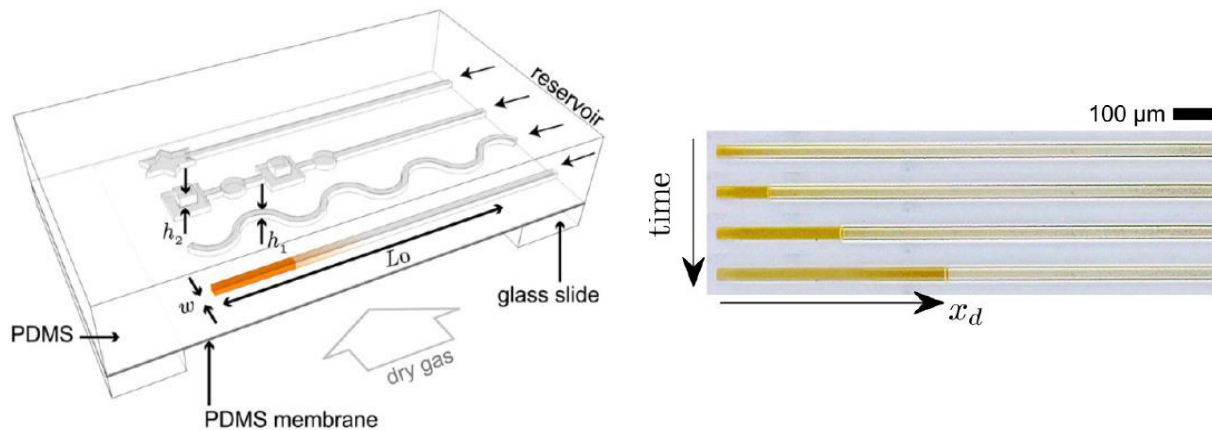


Figure 16 : A gauche: Schéma du microévaporateur développé par Leng et al.. [56]. Les microcanaux sont gravés dans un bloc de PDMS, et la vitesse d'évaporation est contrôlée par un flux d'air sec circulant sous le canal. A droite : Photographie de microscopie optique de la croissance d'un état dense de nanoparticules d'argent au cours du temps.

Parmi les avantages de la technique on peut noter le contrôle de la géométrie du matériau obtenu qui reproduit exactement la forme du canal (il est possible de réaliser des formes 2D ou 3D complexes). Ou encore la possibilité de réaliser des matériaux mixtes en changeant la nature de la suspension durant la croissance de l'état dense. Mais également la possibilité de travailler avec des solutions diluées (jusqu'à 0,01% volumique). Et enfin, l'adaptabilité du système à un très grand nombre de particules de nature chimique et de taille différentes.

La principale limitation d'utilisation de cette technique est la pureté et la stabilité de la suspension colloïdale utilisée. Si la suspension n'est pas assez stable, il se forme des agrégats dans le canal qui perturbent voire empêchent la formation de l'état dense. La pureté de la suspension est alors un facteur important car lors du processus de concentration, la concentration en impuretés augmente, et peut déstabiliser le système. Ceci est d'autant plus vrai que la suspension sera faiblement concentrée initialement. En cas de problème il est possible de sortir d'une zone d'instabilité en concentrant la solution par centrifugation [56].

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Matériaux réalisés par abaissement de surface

a) Dispositif expérimental

Les assemblages de nanoparticules présentés dans cette partie ont été réalisés à l'aide d'une cuve KSV Minithrough. Le système est constitué d'une cuve en téflon, de deux barrières mobiles automatisées contrôlées informatiquement, d'un porte-échantillon, et d'une balance de Wilhelmy (voir Figure 17).

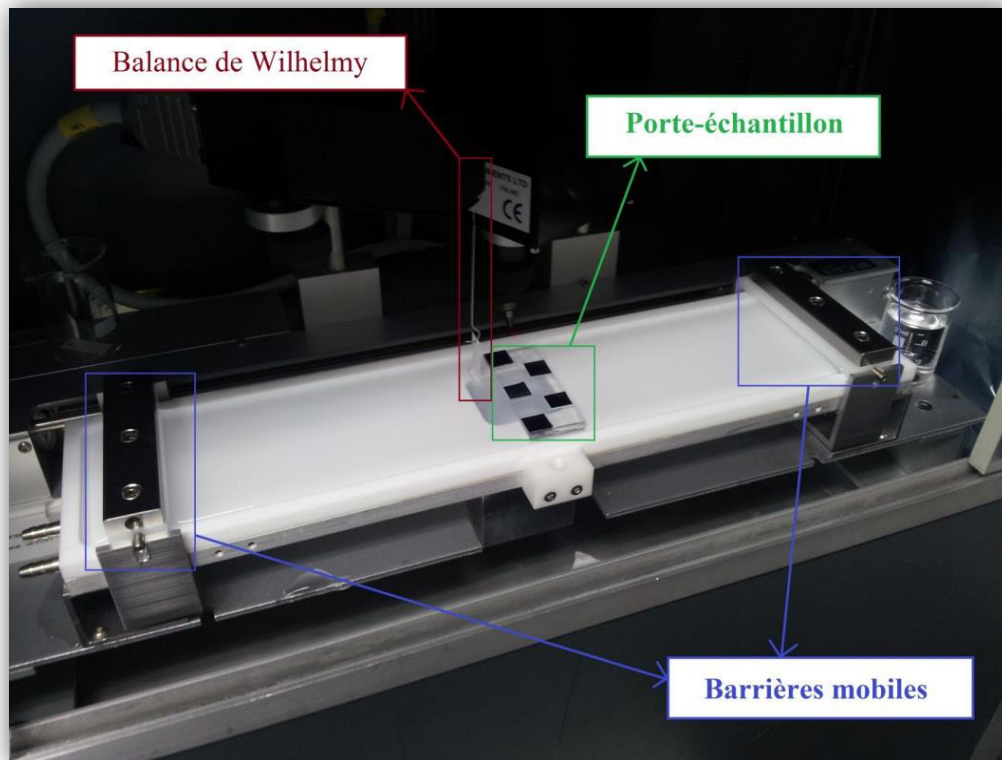


Figure 17 : Cuve KSV Minithrough utilisée pour l'assemblage des nanoparticules.

b) Mode opératoire

○ Modification de surface des particules :

La chimie de surface des nanoparticules joue un rôle primordial que ce soit au niveau des interactions interparticulaires ou des interactions avec la sous-phase. Les travaux de S. Réculusa [31] ont montré qu'une fonctionnalisation de surface des nanoparticules par

l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) améliorerait la qualité des assemblages. Nous avons donc appliqué cette fonctionnalisation à toutes nos nanoparticules.

Le greffage de l'aminopropyltriéthoxysilane se fait en suivant le protocole de Wescott *et al.* [57]. Un large excès d'APTES est ajouté aux nanoparticules dans leur milieu de synthèse après formation de l'écorce de silice et l'ensemble est laissé sous agitation une nuit. Les molécules d'APTES sont alors adsorbées à la surface des nanoparticules. L'ensemble est ensuite placé à reflux pendant 1 heure pour permettre la condensation des groupements silane. Finalement les particules sont lavées par centrifugation trois fois et dispersées dans l'éthanol.

○ Préparation de la suspension d'épandage :

Comme discuté au début du chapitre (Cf. 3.2.1.c), il est judicieux de travailler avec des suspensions diluées. La surface de notre cuve variant de 243 cm² en mode ouvert à 50 cm² en mode fermé, nous calculons la quantité de particules nécessaire pour recouvrir de façon dense 60 cm². L'aire théorique occupée par les particules est déterminée en considérant un assemblage hexagonal 2D. Dans cette hypothèse, l'aire d'une nanoparticule A_{NP} est obtenue selon la formule suivante :

$$A_{NP} = 2r^2\sqrt{3} \text{ où } r \text{ est le rayon des nanoparticules}$$

Sachant que l'on souhaite recouvrir 60cm² il est aisé de calculer le nombre de nanoparticules nécessaire, typiquement compris entre 10¹⁰ et 10¹². Nous fixons le volume d'épandage à 2,5 mL au-delà de quoi le temps d'épandage et le risque de modification de la sous-phase deviennent trop importants. En ce qui concerne le solvant d'épandage, nous choisissons un mélange qui est à la fois un bon dispersant pour les nanoparticules, qui s'évapore rapidement, et qui n'est pas miscible à l'eau : un mélange 20%_{vol} éthanol 80%_{vol} chloroforme (voir Figure 18). Le mélange est placé 15 minutes dans un bain à ultrason avant l'épandage pour favoriser la dispersion des nanoparticules.



Figure 18 : Suspension d'épandage contenant les nanoparticules or@silice dans un mélange 20%_{vol} éthanol 80%_{vol} chloroforme.

○ Préparation des substrats :

Les substrats que nous utilisons sont des lames de verre ou de silicium de 1cm². Les substrats sont nettoyés au chloroforme puis irradiés à l'UV-ozone pendant 30 minutes pour les rendre

plus hydrophiles. Le caractère hydrophile est indispensable pour éviter une contraction du film lors du séchage. Les échantillons sont alors placés au centre de la cuve vide.

○ Formation du film de Langmuir :

La cuve est remplie d'eau milliQ jusqu'à ce que les substrats soient complètement immergés. On positionne alors la balance de Wilhelmy au centre de la cuve.

Le système est laissé au repos 2 heures, barrières ouvertes, comme on peut le voir sur la Figure 19, pour que toutes les impuretés présentes remontent à la surface.

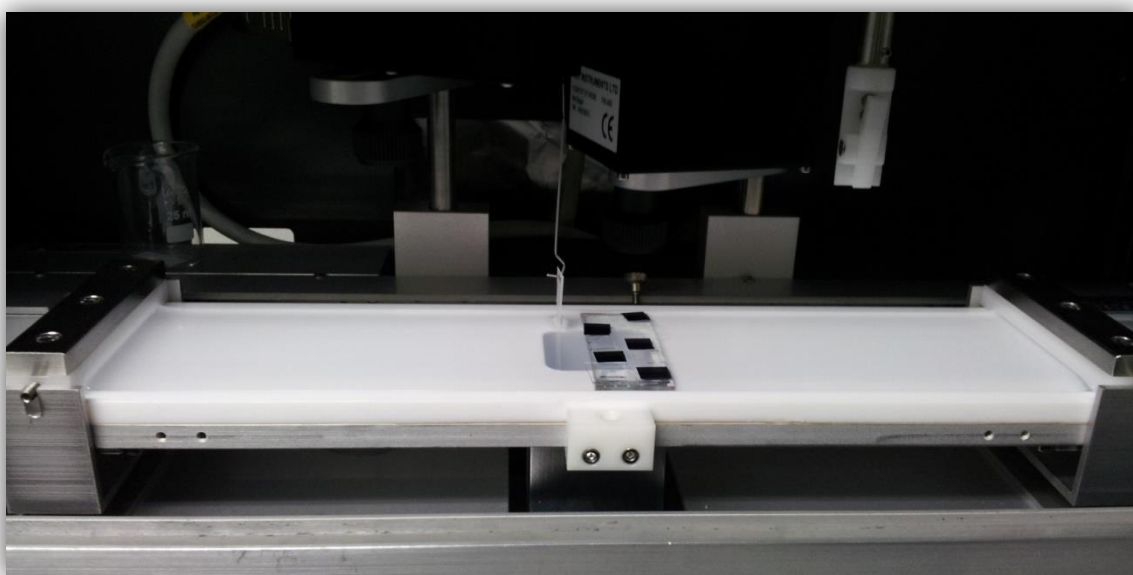


Figure 19 : Photographie d'une expérience de dépôt de monocouche par la technique de Langmuir Schaefer inverse lors de la première étape consistant à nettoyer la surface de la sous-phase après avoir placé les substrats.

Les barrières sont ensuite fermées, pour concentrer les impuretés dans la zone centrale, puis nous aspirons la surface de l'eau. Durant cette étape il faut régulièrement réapprovisionner la cuve en eau milliQ par l'extérieur pour éviter que le niveau d'eau ne passe sous les barrières mobiles. Le nettoyage est répété jusqu'à ce que l'on n'observe aucune augmentation de pression de surface lors d'un cycle d'ouverture fermeture des barrières. En effet si la surface est polluée, la fermeture des barrières provoque immédiatement une élévation de la pression de surface.

Lorsque la surface de l'eau est parfaitement propre, les barrières sont ouvertes. La suspension de nanoparticules est alors immergée dans un bain à ultrason durant 15 minutes, à la suite de quoi l'épandage est effectué immédiatement. La suspension est alors déposée manuellement, goutte par goutte, et extrêmement délicatement à la surface de l'eau.

En effet, une goutte lâchée brusquement pénètre la sous phase, et provoque de nombreux problèmes, comme une modification des interactions sous-phase/film ou encore tout simplement le manque de nanoparticules lors de la compression pour atteindre un état dense. Les gouttes sont réparties de façon aléatoire à la surface de l'eau, et à un rythme dépendant de la vitesse d'évaporation du solvant. En effet lors du dépôt de la goutte, le solvant, non miscible, s'étale sur la surface, et provoque une augmentation brutale de la pression de surface, qui diminue à mesure qu'il s'évapore. Le rythme de déposition est alors imposé par la condition arbitraire que nous nous fixons, à savoir maintenir une pression de surface inférieure à 1mM/m . Une pression plus forte lors de l'épandage entraîne des films de moins bonne qualité à cause de la formation d'agréats. La durée de moyenne de l'épandage est généralement de 1 heure.

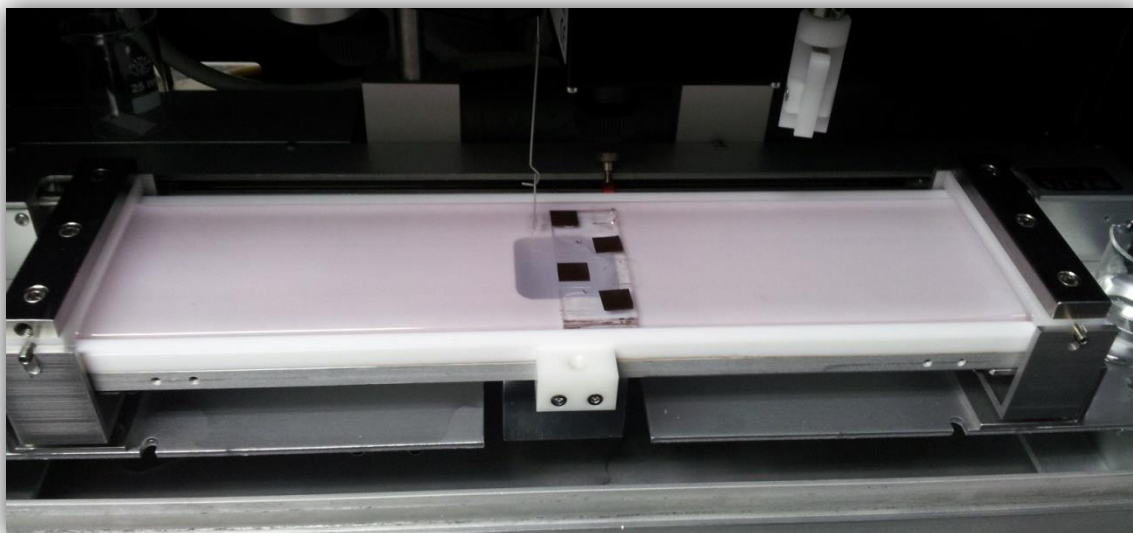


Figure 20 : Photographie d'une expérience de dépôt de monocouche par la technique de Langmuir Schaefer inverse réalisée après épandage de la suspension de nanoparticule. Les barrières mobiles sont ouvertes et les nanoparticules sont réparties sur toute la surface de la sous-phase.

Le film est alors laissé au repos une heure, pour laisser le temps de la réorganisation des particules (voir Figure 20), puis une compression lente des barrières ($1,5\text{ mm/h}$) est programmée avec comme consigne d'arrêt une pression de $1,5\text{mM/m}$. Lorsque ce palier est atteint la vitesse de fermeture des barrières est fixée à $0,7\text{mm/h}$. L'utilisateur fixe alors les paliers de pression suivant par pas de $0,5\text{ mM/m}$ en attendant une stabilisation à chaque palier. En effet, un temps d'attente de quelques minutes par palier ($\approx 10/15\text{ min}$) permet une réorganisation du film qui augmente considérablement la qualité du film final. Lorsque l'augmentation de pression devient brutale, caractéristique de l'état dense, les paliers de pressions sont effectués tous les $0,1\text{ mM/m}$. Finalement lorsque la pression atteint 70% de la pression de collapse, le film est prêt à être transféré (voir Figure 21).

Le transfert s'effectue par abaissement du niveau de la surface, pour cela l'eau est aspirée lentement à l'une des extrémités de la cuve.

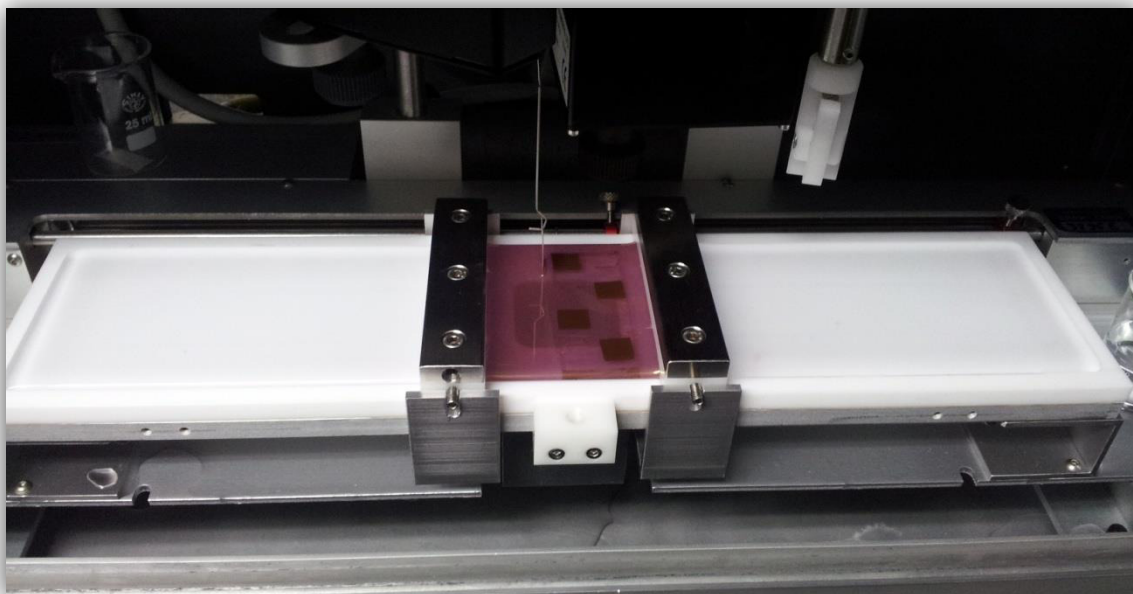


Figure 21 : Photographie d'une expérience de dépôt de monocouche par la technique de Langmuir Schaefer inverse réalisée après fermeture des barrières mobiles et formation d'un film dense de nanoparticules à la surface de la sous-phase.

Les multicouches sont réalisées en utilisant un substrat ayant déjà subi un ou plusieurs cycles de dépositions. Ceci est possible grâce à la bonne tenue mécanique des couches qui ne se redispersent pas dans la sous-phase, comme l'ont montré les travaux de L. Malassis [41].

c) Particules de type $\text{Au}(70)\text{@SiO}_2(15)$

Le lot de nanoparticules $\text{Au}(70)\text{@SiO}_2(15)$, dont la synthèse est détaillée dans le chapitre précédant (2.3.2), possède un diamètre moyen de $100(\pm 13)$ nm. Les assemblages de particules de diamètre inférieur à 200 nm sont toujours un challenge, comme en témoigne le fait que la grande majorité des publications dans le domaine concernent des particules de diamètre supérieur à 200 nm.

L'assemblage est réalisé en suivant le mode opératoire détaillé ci-dessus (3.3.1-b). L'isotherme de compression, qui est le reflet de l'assemblage, présente un profil type (voir Figure 22). On observe de 250 cm^2 à 75 cm^2 une très faible augmentation de pression caractéristique d'un état sans interaction (phase gaz) suivi d'une augmentation brutale de la pression de surface caractéristique de fortes interactions (phase solide). Le transfert est réalisé à une pression de 15 mN/m, c'est-à-dire lorsque le film est dans un état dense.

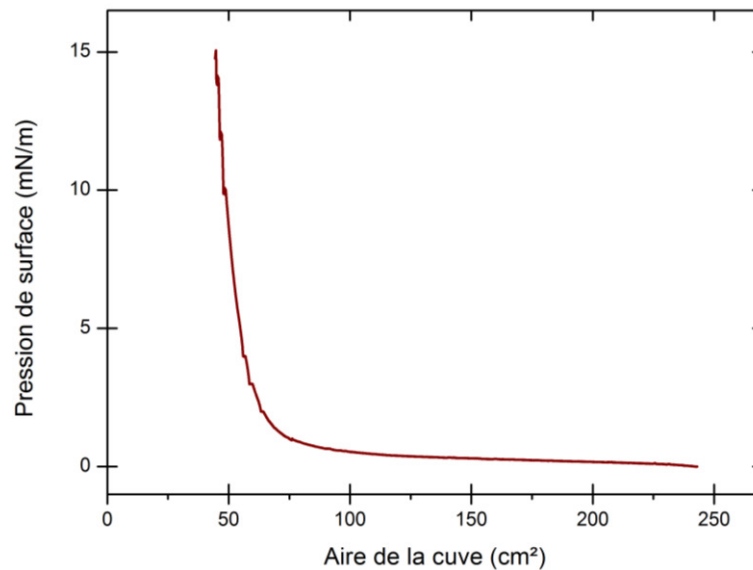


Figure 22 Isotherme de compression des nanoparticules $\text{Au}(70)@\text{SiO}_2(15)$ représentant l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire de la cuve.

Après séchage, on observe à l'échelle macroscopique un dépôt homogène, sur verre comme sur silicium, et ce sur toute la surface des substrats (1 cm^2), comme on peut le voir sur la Figure 23.

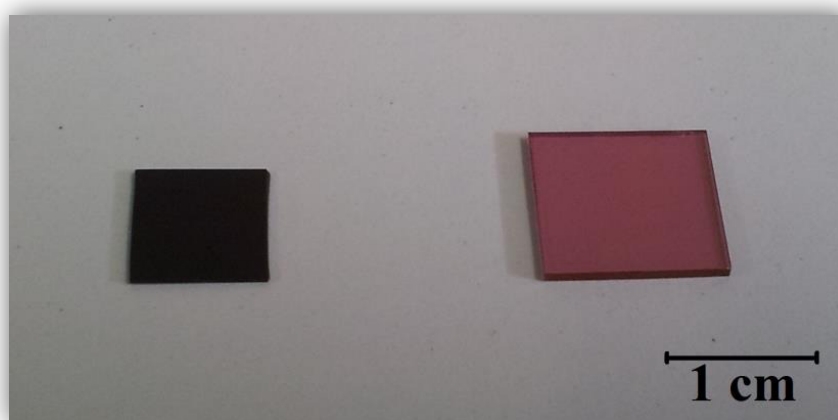


Figure 23 : Monocouche de nanoparticules $\text{Au}(70)@\text{SiO}_2(15)$ déposée sur un substrat de silicium (à gauche) et de verre (à droite).

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 24) permettent de visualiser l'arrangement local. L'arrangement semble homogène et compact à une échelle micrométrique, même si on observe quelques imperfections à l'échelle nanométrique, notamment des trous de l'ordre de la centaine de nanomètres, ces derniers étant probablement dus à la faible monodispersité en taille des particules assemblées. Toutefois le matériau est conforme à nos attentes, à savoir un film monocouche dense de nanoparticules.

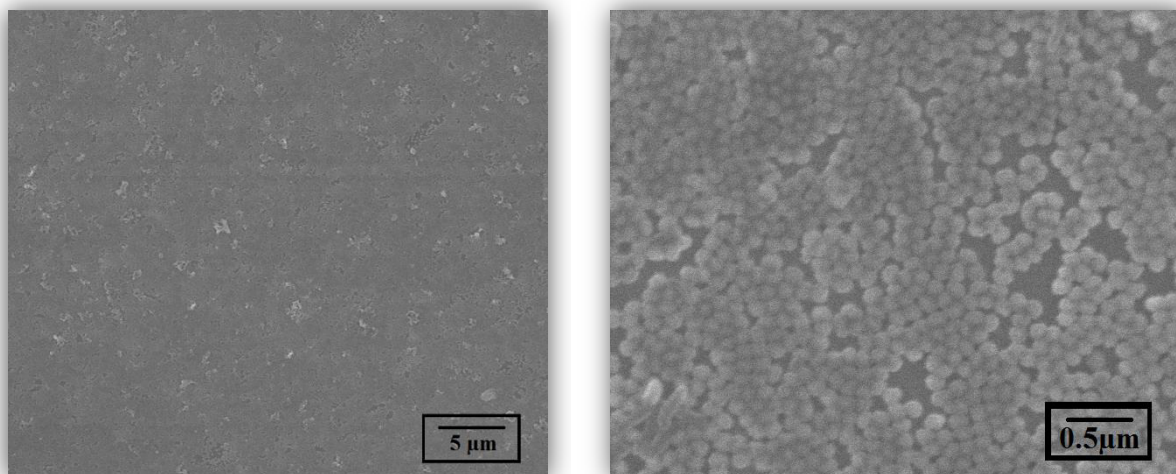


Figure 24 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une monocouche de nanoparticules $Au(70)@SiO_2(15)$ sur substrat de silicium.

d) Particules de type $Au(48)@SiO_2(18)$

Le lot de nanoparticules $Au(48)@SiO_2(18)$, dont la synthèse est détaillée dans le chapitre précédent (2.3.1), possède un diamètre moyen de $84(\pm 4)$ nm. Ce lot réalisé par voie CTAB possède une bien meilleure monodispersité que le lot précédent, ce qui laisse espérer un meilleur assemblage. Toutefois ce lot possède également un diamètre moyen plus faible, connu pour entraîner une augmentation de rigidité du film. Ce phénomène est dû à de plus fortes interactions attractives interparticulaires (Van Der Waals) et perturbe la réorganisation des nanoparticules à la surface de l'eau.

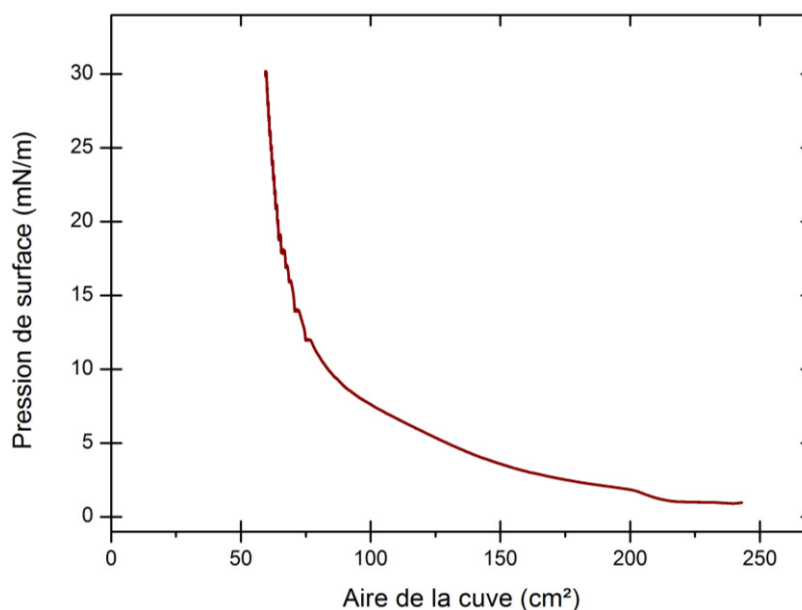


Figure 25 : Isotherme de compression des nanoparticules $Au(48)@SiO_2(18)$ représentant l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire de la cuve.

L'isotherme de compression (Figure 25) présente un profil atypique. On observe une zone de très faible augmentation de pression de 250 cm² à 225 cm² suivie d'une zone d'augmentation intermédiaire de 225 cm² à 75 cm² et finalement une zone de forte augmentation au delà de 75 cm². La zone d'augmentation de pression intermédiaire n'est généralement pas présente dans le cas de lots de nanoparticules, et est généralement le signe d'une pollution. Toutefois, après avoir relavé les particules, changé le solvant d'épandage, vérifié la qualité de l'eau milliQ, lavé la cuve et réitéré l'expérience, nous avons obtenu exactement la même isotherme. Il semblerait donc que ce comportement soit bel et bien lié aux particules. On retrouve un comportement similaire dans le cas des molécules amphiphiles où cette zone d'augmentation de pression intermédiaire existe et est assimilée à des interactions à grande distance. Finalement, après 75 cm², on observe une zone de forte augmentation de pression, caractéristique de l'état dense que nous recherchons. Le transfert est effectué à une pression de 30 mN/m. Idéalement, il est préférable de transférer avant 30 nM/m.

Une nouvelle fois on observe un dépôt homogène à l'échelle macroscopique. Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 26) permettent de visualiser l'arrangement local. L'arrangement semble compact à l'échelle micrométrique, même si on observe quelques zones où les particules se chevauchent, certainement à cause de la forte pression de transfert imposée. A l'échelle nanométrique toutefois on retrouve un résultat semblable au cas précédent avec un assemblage dense mais présentant quelques trous d'une centaine de nanomètres.

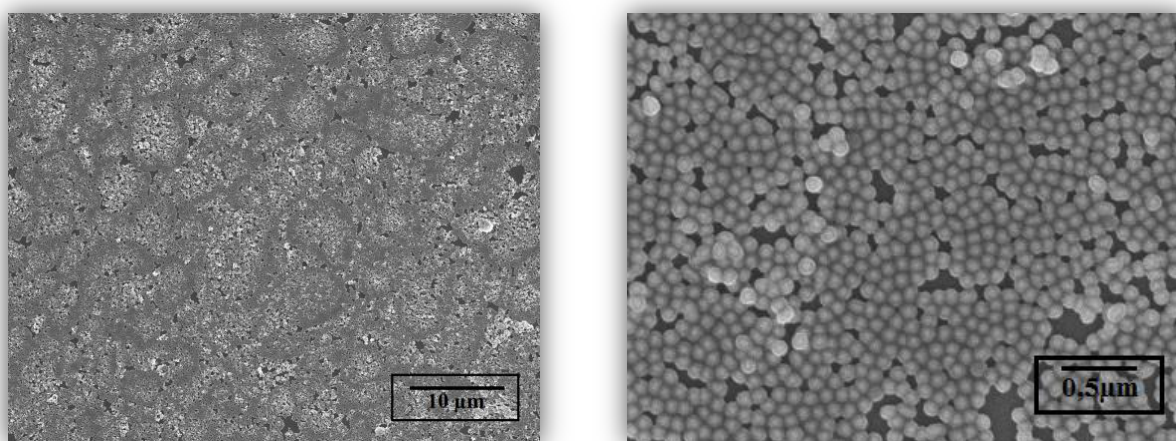


Figure 26: Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une monocouche de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium.

Etant donné la bonne qualité de ce lot de nanoparticules, qui possède un degré de polydispersité (écart type divisé par rayon moyen) inférieur à 5%, et un nombre de particules suffisant, nous décidons de réaliser des échantillons multicouches.

Pour cela, les échantillons monocouches sont réutilisés, après séchage de deux jours à l'air, en tant que substrat pour le dépôt suivant. Puis les échantillons bicouches en tant que substrat pour les échantillons tri-couches.

A l'échelle macroscopique les dépôts sont homogènes, et ce quelque soit le nombre de couches, comme on peut le voir sur la figure 28. On observe que les échantillons s'assombrissent lorsque le nombre de couche augmente, témoin de la forte absorption de l'or.

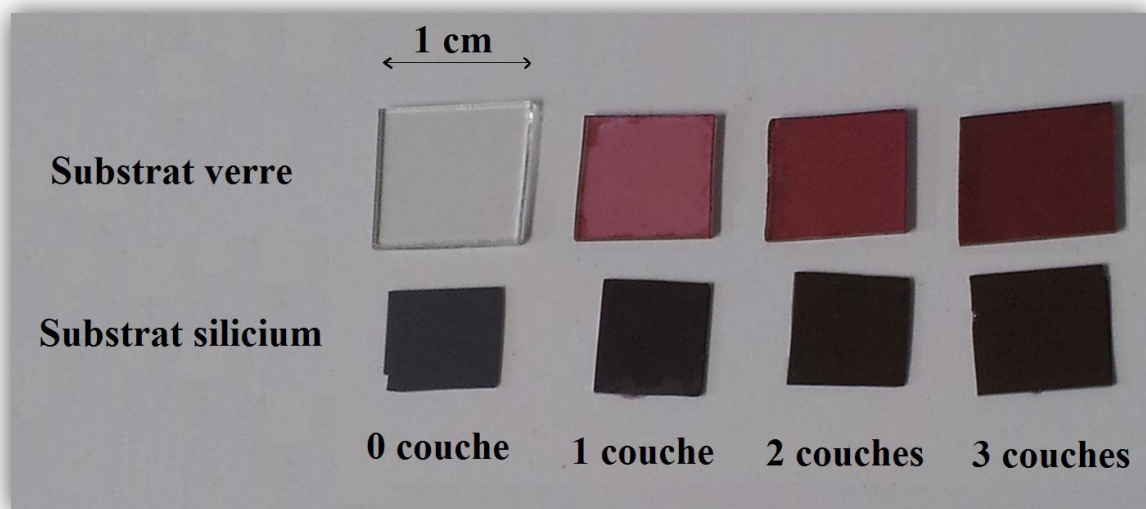


Figure 27: Photographie de l'évolution des substrats en fonction du nombre de couches de nanoparticules $Au(48)@SiO_2(18)$ déposées.

On observe sur les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure 28) une surface relativement rugueuse à l'échelle micrométrique et présentant des imperfections. Une coupe de l'échantillon est analysée pour avoir une meilleure idée de la structure interne et révèle que l'arrangement des nanoparticules est dense, mais peu ordonné, des agrégats étant visibles.

Bien que la rugosité ne soit que de l'ordre du diamètre d'une particule, des inhomogénéités de surface sont observables à l'échelle micrométrique. Elles sont susceptibles de générer de la diffusion qui pourrait perturber les mesures optiques.

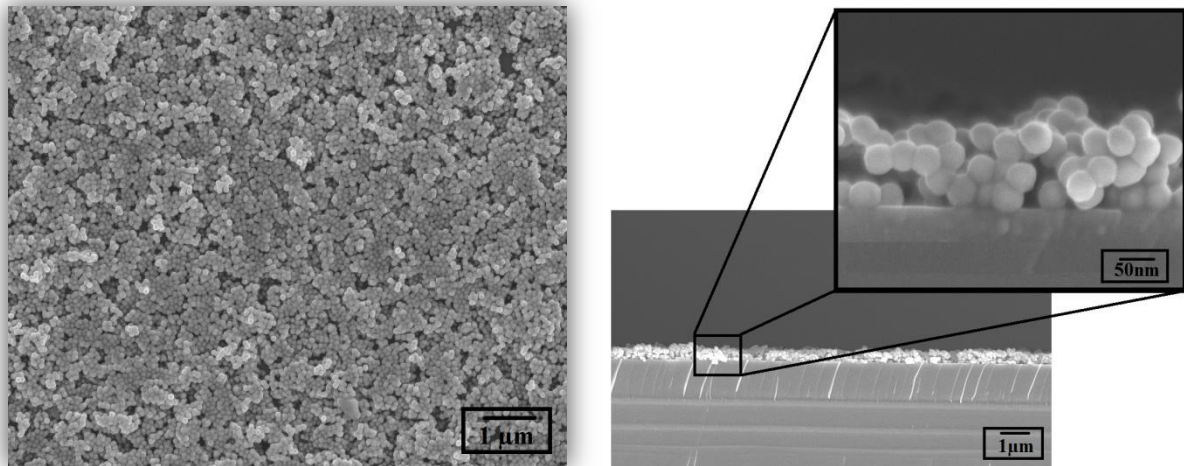


Figure 28 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon après 3 cycles de déposition de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur un substrat de silicium.

En résumé, la réalisation de systèmes multicouches par la technique d'abaissement de surface est possible. La qualité des films multicouches diminue avec leur épaisseur, les défauts s'additionnant de couche en couche. Dans notre cas, après 3 cycles de déposition on observe un échantillon dont l'épaisseur varie de 250 nm à 350 nm.

e) Particules de type Au(14)@ SiO₂ (11)

L'assemblage de nanoparticules cœur écorce de très faible diamètre ($36 \pm 2,5$ nm) sur de grandes surface ($\sim \text{cm}^2$) n'est pas chose aisée. Ceci est dû au fait qu'à de telles échelles, les forces attractives deviennent si importantes que la formation d'agrégats est favorisée.

L'isotherme de compression enregistrée à 20°C présente un profil classique, c'est-à-dire une zone pour laquelle la pression de surface augmente très faiblement (phase gaz) et une zone de forte augmentation (phase solide) à partir de 100 cm².

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 30) mettent en évidence un assemblage dense, dont la qualité semble à peine inférieure à celle des échantillons réalisés à partir des particules Au(70)@SiO₂(15). Des zones vierges ainsi que des agrégats tridimensionnels sont visibles, témoignant de l'existence d'interactions interparticulaires fortes.

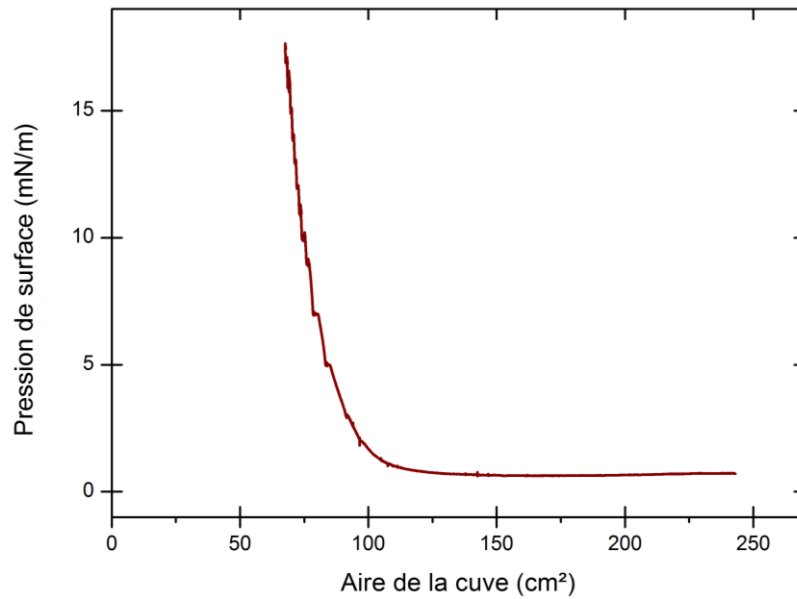


Figure 29 : Isotherme de compression des nanoparticules Au(14)@SiO₂(11) représentant l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire de la cuve.

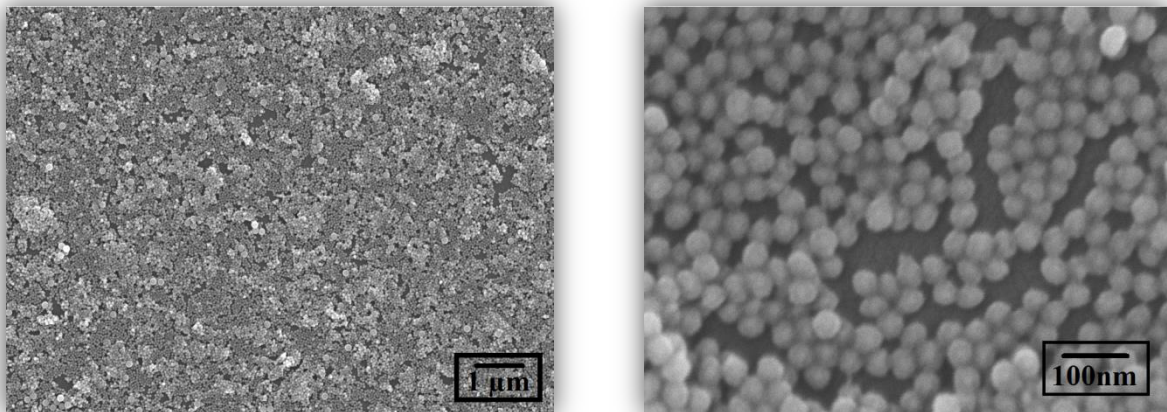


Figure 30 : Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une monocouche de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11) sur substrat de silicium.

f) Conclusion

La technique de dépôt par abaissement de surface de la sous-phase, bien que complexe à mettre en œuvre, permet de réaliser des films monocouche dense de nanoparticules de diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces films réalisés sur de grandes surfaces (cm²) présentent une homogénéité à l'échelle macroscopique, mais présentent en général des défauts à l'échelle nanométrique. L'accumulation de ces défauts rend la réalisation de films multicouches homogènes plus difficile que dans le cas des particules de plus grande taille.

3.3.2 Matériaux réalisés par évaporation microfluidique

a) Introduction

En plus des films minces réalisés à l'interface air-eau, nous avons réalisé des assemblages 3D à partir de nanoparticules cœur-écorce, dans le but de comparer les propriétés optiques des matériaux obtenus. La technique de Langmuir Schaefer n'est alors plus appropriée car le temps d'élaboration et les quantités de nanoparticules nécessaires deviennent trop importants. Nous avons utilisé une technique d'auto-assemblage basée sur l'évaporation microfluidique permettant d'obtenir des assemblages denses de plusieurs μm^3 . Les expériences d'auto-assemblage ont été réalisées au LOF (Laboratoire du Futur) avec la collaboration de Jean-Baptiste Salmon. Le principe de l'expérience est discuté en 3.2.2.c.

b) Dispositif expérimental

Le système utilisé pour l'assemblage se compose d'une puce de polydiméthylsiloxane (PDMS) de 5x4x1cm dans laquelle est gravé un réservoir pouvant contenir environ 50 μL de suspension. De ce réservoir part un canal microfluidique gravé dans le PDMS qui est ensuite scindé en six canaux. Cela permet de réaliser simultanément six expériences à partir de la même suspension colloïdale et ainsi d'augmenter les chances de succès de l'assemblage (en effet il arrive qu'un canal puisse être bouché par une bulle d'air). Chacun des six canaux se prolonge ensuite par un canal microfluidique de 10 μm de profondeur et de 100 μm de large. Le tout est recouvert d'une fine membrane de PDMS pouvant être retirée à la fin de l'expérience. Les photographies de la puce sont présentées sur la figure 31. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure 32.



Figure 31 : A gauche : Photographie de la puce juste après l'assemblage. A droite : Photographie de la puce après découpage et extraction de la membrane supérieure.

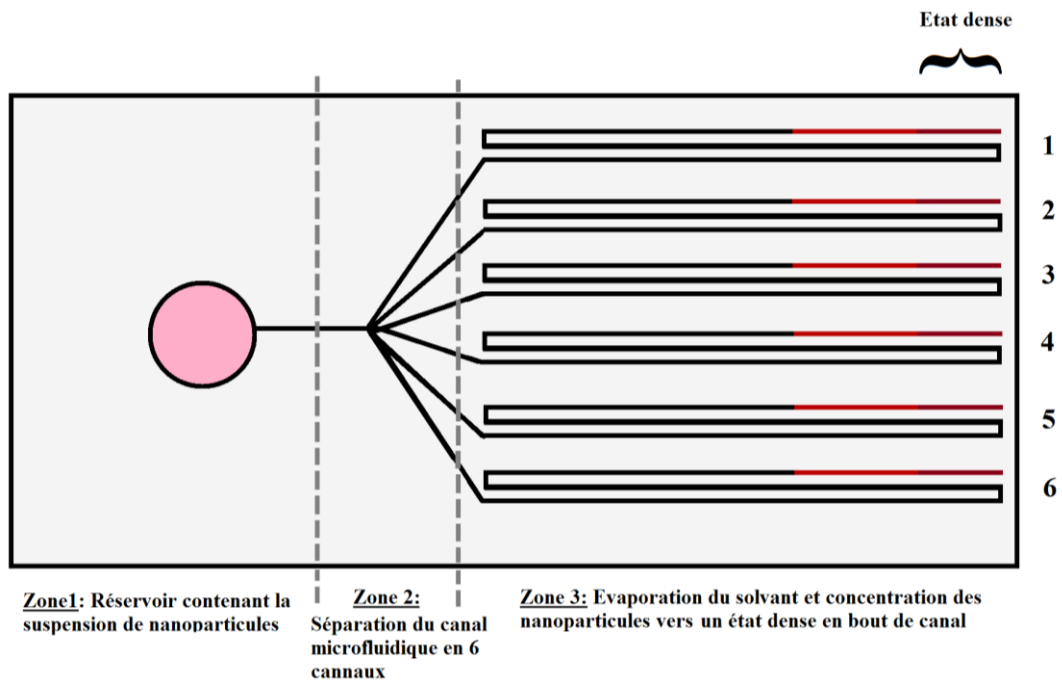


Figure 32 : Schéma de principe de la puce microfluidique.

c) Mode opératoire

L'expérience se déroule selon le mode opératoire suivant : Tout d'abord, la puce est placée sous vide pour enlever l'air des microcanaux, puis la suspension colloïdale est déposée dans le réservoir et une légère surpression est appliquée pour initier l'écoulement dans le canal microfluidique. Une fois dans le canal, le solvant s'évapore au travers de la membrane de PDMS, ce qui induit l'écoulement du réservoir vers le fond du canal. Au fur et à mesure que le liquide pénètre dans le canal, la concentration en particules augmente, du fait de l'évaporation du solvant, jusqu'à l'obtention d'un état dense. Cet état dense va alors croître tant qu'il est alimenté en suspension. Il est donc possible d'obtenir (sous réserve d'avoir assez de nanoparticules) plusieurs centimètres de matériaux.

La réussite de l'assemblage dépend grandement des caractéristiques de la suspension. Cette dernière doit être la plus pure possible car les impuretés, au même titre que les particules, sont concentrées et perturbent alors à la fois la stabilité colloïdale et l'arrangement des particules. La suspension doit également être, dans l'idéal, d'une concentration voisine de 1% volumique en nanoparticules. Une concentration plus faible nécessite l'utilisation de canaux plus longs et un temps d'expérience plus long, ce qui laisse d'autant plus de temps à la formation d'agrégats.

Dans notre cas nous avons utilisé une suspension de nanoparticules de type $\text{Au}(14)@\text{SiO}_2(11)$ à une concentration volumique de 0,085% en nanoparticules. Nous avons utilisé 40 μL de suspension et l'assemblage a duré 18 heures.

A la fin de l'expérience, la puce est séchée à l'air libre pendant 3 jours puis la membrane de PDMS supérieure est délicatement retirée.

d) Résultat

On obtient un assemblage de qualité quasi cristalline comme on peut le voir sur le cliché de microscopie électronique présenté sur la Figure 33. L'assemblage est compact et comporte très peu de défauts, ce qui est remarquable compte tenu du fait qu'il s'agit d'un cliché de surface d'un empilement d'environ 320 couches.

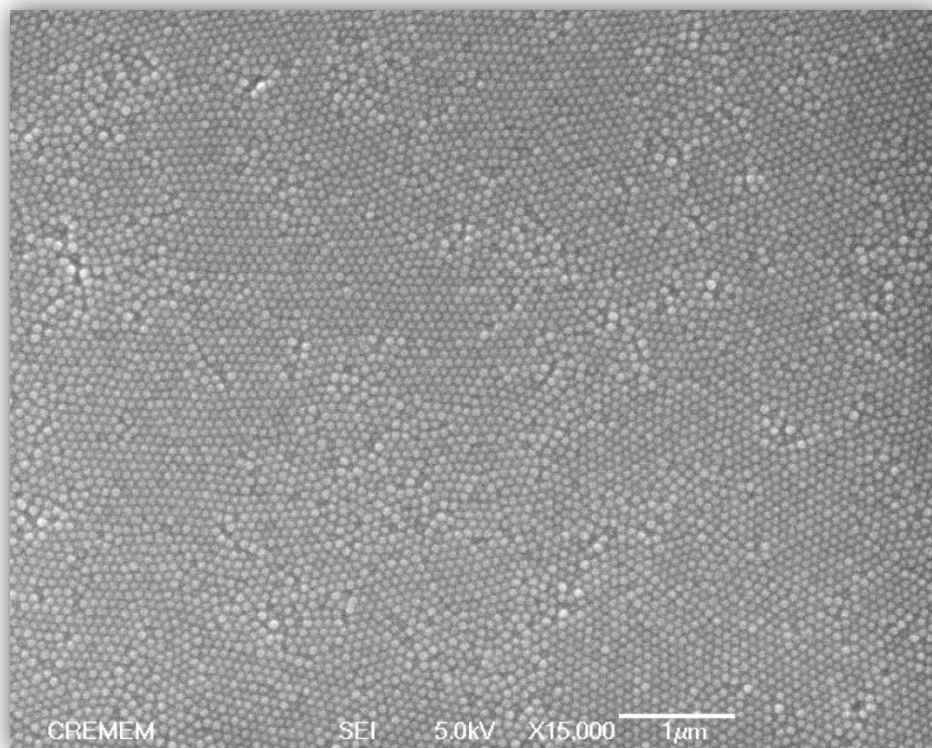


Figure 33: Cliché de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de nanoparticules de type $\text{Au}(14)@\text{SiO}_2(11)$ réalisé par évaporation microfluidique.

La Figure 34 montre que l'assemblage présente des zones homogènes de plus de 150 μm de long et de 100 μm de large. On observe parfois des fractures nettes (tous les 100-150 μm environ) probablement engendrées par la découpe du PDMS (nécessaire pour faire entrer l'échantillon dans la chambre du microscope).

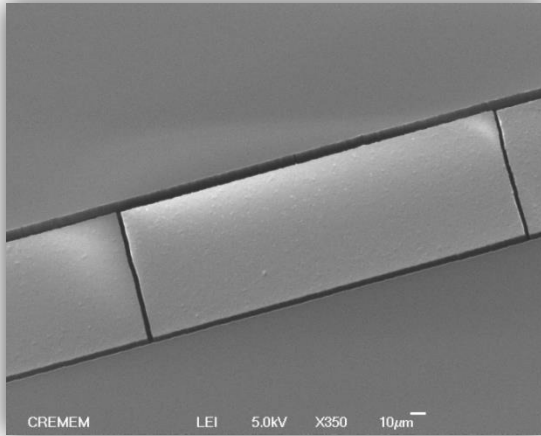


Figure 34 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de nanoparticules de type $Au(14)@SiO_2(11)$ réalisé par microfluidique.

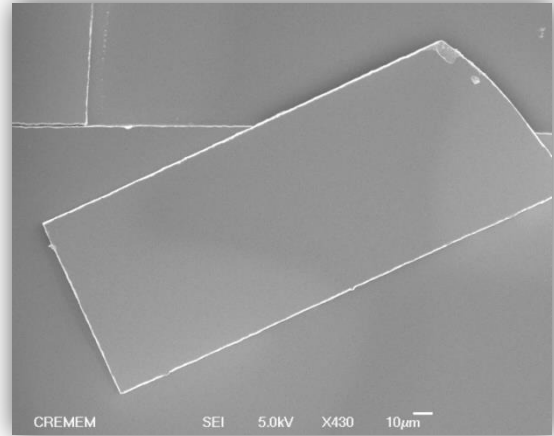


Figure 35 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de nanoparticules de type $Au(14)@SiO_2(11)$ réalisé par microfluidique.

De plus on observe que l'échantillon est cohésif et possède une bonne résistance mécanique puisqu'il est possible de le sortir du canal sans qu'il se désagrège, comme on peut l'observer sur la Figure 35.

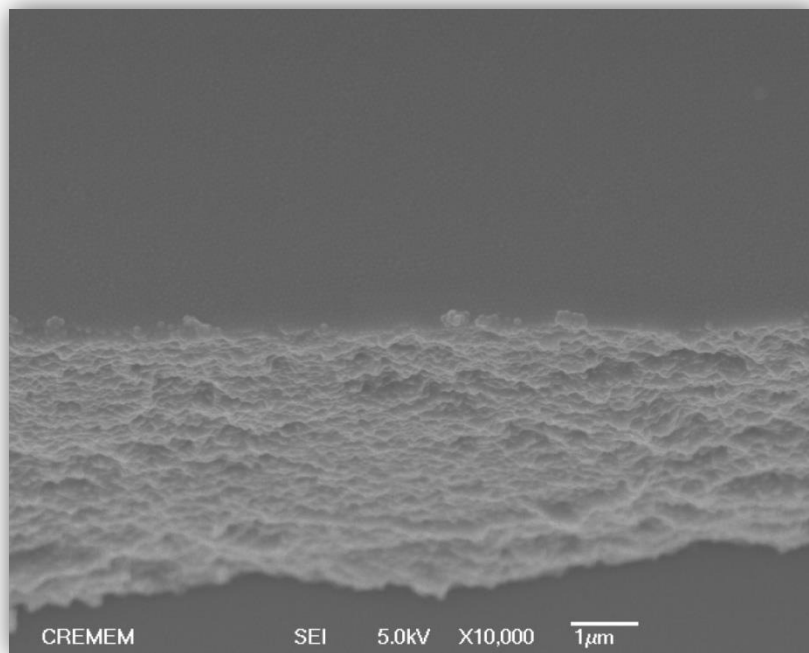


Figure 36 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de nanoparticules de type $Au(14)@SiO_2(11)$ réalisé par microfluidique. Le cliché est réalisé sur une faille permettant d'apprécier la qualité de l'assemblage sur toute l'épaisseur du matériau.

La Figure 36 réalisée sur une zone de fracture permet d'apprécier la qualité de l'assemblage à la fois à la surface mais aussi en l'épaisseur. Ceci s'explique par l'excellente monodispersité des particules initiales ainsi que par la pureté de la suspension.

En conclusion l'évaporation microfluidique est une technique de choix pour l'auto-assemblage de nanoparticules puisqu'elle permet de réaliser des échantillons de qualité quasi-cristalline et de dimensions macroscopiques.

3.4 Conclusion

Ce chapitre regroupe les différents résultats relatifs à l'auto-assemblage de nanoparticules de type cœur d'or écorce de silice de différents diamètres.

L'auto-assemblage de nanoparticules de diamètre inférieur à 100 nm est un challenge dont on trouve peu d'exemples dans la littérature. Nos travaux démontrent qu'il est possible de réaliser des films monocouches denses avec des nanoparticules de 100, 84 et 36 nm de diamètre par une technique dérivée de celle de Langmuir Schaefer.

Nous avons également réalisé par cette technique des films multicouches de nanoparticules de 84 nm de diamètre, toutefois les problèmes de reproductibilité et de quantités de particules nécessaires nous ont empêché de réaliser plus de trois couches successives. Ce résultat permet toutefois d'étudier les états transitoires entre le comportement de la monocouche et du matériau massif.

Nous avons également décrit la réalisation par évaporation microfluidique d'un matériau de qualité quasi-cristalline aux dimensions macroscopiques à base de nanoparticules cœur-écorce de 36 nm de diamètre. La qualité de l'assemblage et la faible quantité de particules nécessaires nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une des meilleures techniques actuellement disponibles pour l'auto-assemblage de nanoparticules de faible diamètre.

References Bibliographiques

- [1] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 39, pp. 1848–1906, 1917.
- [2] K. B. Blodgett, "Monomolecular films of fatty acids on glass," *J. Am. Chem. Soc.* no. 56, p. 495, 1934.
- [3] K. B. Blodgett, "Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935.
- [4] D. Y. C. Chan, J. D. Henry Jr., and L. R. White, "The interaction of colloidal particles collected at fluid interfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 79, no. 2, pp. 410–418, 1981.
- [5] A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, and Z. Hórvölgyi, "Aggregation kinetics in two dimensions: Real experiments and computer simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 520–529, 2001.
- [6] G. Y. Onoda, "Direct observation of two-dimensional, dynamic clustering and ordering with colloids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 2, pp. 226–229, 1985.
- [7] F. Martínez-López, M. A. Cabrerizo-Vílchez, and R. Hidalgo-Álvarez, "Colloidal interaction at the air-liquid interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 232, no. 2, pp. 303–310, 2000.
- [8] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, and K. Nagayama, "Lateral Capillary Forces between Floating Submillimeter Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 157, no. 1, pp. 100–112, 1993.
- [9] A. Domínguez, M. Oettel, and S. Dietrich, "Theory of capillary-induced interactions beyond the superposition approximation," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 20, 2007.
- [10] R. Aveyard, J. H. Clint, D. Nees, and V. N. Paunov, "Compression and structure of monolayers of charged latex particles at air/water and octane/water interfaces," *Langmuir*, vol. 16, no. 4, pp. 1969–1979, 2000.
- [11] D. F. Williams and J. C. Berg, "The aggregation of colloidal particles at the air-water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 1, pp. 218–229, 1992.
- [12] B. Van Duffel, R. H. A. Ras, F. C. De Schryver, and R. A. Schoonheydt, "Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 3333–3336, 2001.
- [13] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, 1997.
- [14] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, "Formation of a large-scale Langmuir-Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 19, no. 1, pp. 115–120, 2001.
- [15] G. Tolnai, A. Agod, M. Kabai-Faix, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, and Z. Hórvölgyi, "Evidence for secondary minimum flocculation of Stöber silica nanoparticles at the air-water interface: Film balance investigations and computer simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 40, pp. 11109–11116, 2003.
- [16] D. K. Lee, Y. H. Kim, Y. S. Kang, and P. Stroeve, "Preparation of a vast CoFe_2O_4 magnetic monolayer by Langmuir-Blodgett technique," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 31, pp. 14939–14944, 2005.
- [17] A. Deák, I. Székely, E. Kálmán, Z. Keresztes, A. L. Kovács, and Z. Hórvölgyi, "Nanostructured silica Langmuir-Blodgett films with antireflective properties prepared on glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1–2, pp. 310–317, 2005.
- [18] M. Pauly, B. P. Pichon, A. Demortière, J. Delahaye, C. Leuvrey, G. Pourroy, and S. Bégin-Colin, "Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the

- Langmuir-Blodgett technique,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 195–204, 2009.
- [19] G. Tolnai, F. Csempesz, M. Kabai-Faix, E. Kálmán, Z. Keresztes, A. L. Kovács, J. J. Ramsden, and Z. Hórvölgyi, “Preparation and characterization of surface-modified silica-nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2683–2687, 2001.
 - [20] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, “Experimental conditions for a highly ordered monolayer of gold nanoparticles fabricated by the Langmuir-Blodgett method,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 19, no. 6, pp. 2045–2049, 2001.
 - [21] V. Santhanam, J. Liu, R. Agarwal, and R. P. Andres, “Self-assembly of uniform monolayer arrays of nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 19, no. 19, pp. 7881–7887, 2003.
 - [22] A. Swami, A. Kumar, P. R. Selvakannan, S. Mandal, and M. Sastry, “Langmuir-Blodgett films of laurylamine-modified hydrophobic gold nanoparticles organized at the air-water interface,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, no. 2, pp. 367–373, 2003.
 - [23] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, and I. Dékány, “Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 3268–3274, 2002.
 - [24] M. Bardosova, P. Hodge, L. Pach, M. E. Pemble, V. Smatko, R. H. Tredgold, and D. Whitehead, “Synthetic opals made by the Langmuir-Blodgett method,” *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1–2, pp. 276–279, 2003.
 - [25] S. Reculosa, P. Massé, and S. Ravaine, “Three-dimensional colloidal crystals with a well-defined architecture,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 279, no. 2, pp. 471–478, 2004.
 - [26] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, “Formation of a large-scale Langmuir-Blodgett monolayer of alkanethiol-encapsulated gold particles,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 19, no. 1, pp. 115–120, 2001.
 - [27] L. Pei, K. Mori, and M. Adachi, “Investigation on arrangement and fusion behaviors of gold nanoparticles at the air/water interface,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 281, no. 1–3, pp. 44–50, 2006.
 - [28] M. Máté, J. H. Fendler, J. J. Ramsden, J. Szalma, and Z. Hórvölgyi, “Eliminating surface pressure gradient effects in contact angle determination of nano- and microparticles using a film balance,” *Langmuir*, vol. 14, no. 22, pp. 6501–6504, 1998.
 - [29] J. B. Peng and G. T. Barnes, “Surface pressure gradients formed during the compression of poly(vinyl stearate) monolayers,” *Langmuir*, vol. 6, no. 3, pp. 578–582, 1990.
 - [30] K.-U. Fulda and B. Tieke, “Monolayers of mono- and bidisperse spherical polymer particles at the air/water interface and Langmuir-Blodgett layers on solid substrates,” *Supramol. Sci.*, vol. 4, no. 3–4, pp. 265–273, 1997.
 - [31] S. Reculosa, “Synthèse de matériaux d’architecture contrôlée à base de silice colloïdale,” Thèse, Université de Bordeaux 1, 2004.
 - [32] L. N. Nagy, N. Ábrahám, Ö. Seps, E. Hild, D. Cot, A. Ayral, and Z. Hórvölgyi, “Complex Langmuir-Blodgett films of SiO₂ and ZnO nanoparticles with advantageous optical and photocatalytic properties,” *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12575–12580, 2008.
 - [33] P. Massé, S. Reculosa, and S. Ravaine, “Elaboration of photonic crystal heterostructures by the Langmuir-Blodgett method,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 229–233, 2006.
 - [34] I. Langmuir and V. J. Schaefer, “Activities of urease and pepsin monolayers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 6, pp. 1351–1360, 1938.
 - [35] J. J. Brown, J. A. Porter, C. P. Daghighian, and U. J. Gibson, “Ordered arrays of amphiphilic gold nanoparticles in Langmuir monolayers,” *Langmuir*, vol. 17, no. 26, pp. 7966–7969, 2001.

- [36] Y.-J. Li, W.-J. Huang, and S.-G. Sun, "A universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface," *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 45, no. 16, pp. 2537–2539, 2006.
- [37] N. Vogel, S. Goerres, K. Landfester, and C. K. Weiss, "A convenient method to produce close- and non-close-packed monolayers using direct assembly at the air-water interface and subsequent plasma-induced size reduction," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, no. 16, pp. 1719–1734, 2011.
- [38] K. Y. C. Lee, M. M. Lipp, D. Y. Takamoto, E. Ter-Ovanesyan, J. A. Zasadzinski, and A. J. Waring, "Apparatus for the continuous monitoring of surface morphology via fluorescence microscopy during monolayer transfer to substrates," *Langmuir*, vol. 14, no. 9, pp. 2567–2572, 1998.
- [39] S. M. Weekes, F. Y. Ogrin, W. A. Murray, and P. S. Keatley, "Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates," *Langmuir*, vol. 23, no. 3, pp. 1057–1060, 2007.
- [40] N. Vogel, L. De Viguerie, U. Jonas, C. K. Weiss, and K. Landfester, "Wafer-scale fabrication of ordered binary colloidal monolayers with adjustable stoichiometries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 16, pp. 3064–3073, 2011.
- [41] L. Malassis, "Elaboration et caractérisation de films composites métal/diélectriques nanostructurés pour une application aux métamatériaux," Thèse, Université de Bordeaux 1, 2012.
- [42] S. M. Yang, H. Míguez, and G. A. Ozin, "Opal circuits of light - Planarized microphotonic crystal chips," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 6–7, pp. 425–431, 2002.
- [43] M. Mastrangeli, S. Abbasi, C. Varel, C. Van Hoof, J.-P. Celis, and K. F. Böhringer, "Self-assembly from milli- to nanoscales: Methods and applications," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, no. 8, 2009.
- [44] S.-K. Lee, G.-R. Yi, and S.-M. Yang, "High-speed fabrication of patterned colloidal photonic structures in centrifugal microfluidic chips," *Lab Chip - Miniaturisation Chem. Biol.*, vol. 6, no. 9, pp. 1171–1177, 2006.
- [45] R. Atrá, G. Vatai, and E. Békássy-Molnár, "Ethanol dehydration by pervaporation," *Hung. J. Ind. Chem.*, vol. 27, no. 2, pp. 143–147, 1999.
- [46] R. Atrá, G. Vatai, and E. Békássy-Molnár, "Isopropanol dehydration by pervaporation," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 38, no. 2, pp. 149–155, 1999.
- [47] D. Metz, "Water vapor and gas transport through polymeric membranes," Thèse, University of Twente, 2003.
- [48] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan, "Permeation-induced flows: Consequences for silicone-based microfluidics," *Europhys. Lett.*, vol. 68, no. 3, pp. 412–418, 2004.
- [49] G. C. Randall and P. S. Doyle, "Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 31, pp. 10813–10818, 2005.
- [50] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari, "Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 8, 2006.
- [51] J. Leng and J.-B. Salmon, "Microfluidic crystallization," *Lab Chip - Miniaturisation Chem. Biol.*, vol. 9, no. 1, pp. 24–34, 2009.
- [52] J.-B. Salmon and J. Leng, "Application of microevaporators to dynamic exploration of the phase diagram," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 8, 2010.
- [53] A. Merlin, J. Angly, L. Daubersies, C. Madeira, S. Schöder, J. Leng, and J. B. Salmon, "Time-resolved microfocused small-angle X-ray scattering investigation of the microfluidic concentration of charged nanoparticles," *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, vol. 34, no. 6, pp. 1–7, 2011.
- [54] A. Merlin, J.-B. Salmon, and J. Leng, "Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals," *Soft Matter*, vol. 8, no. 13, pp. 3526–3537, 2012.

- [55] L. Daubersies, J. Leng, and J.-B. Salmon, “Steady and out-of-equilibrium phase diagram of a complex fluid at the nanolitre scale: Combining microevaporation, confocal Raman imaging and small angle X-ray scattering,” *Lab Chip - Miniaturisation Chem. Biol.*, vol. 13, no. 5, pp. 910–919, 2013.
- [56] J. Angly, A. Iazzolino, J.-B. Salmon, J. Leng, S. P. Chandran, V. Ponsinet, A. Désert, A. Le Beulze, S. Mornet, M. Tréguer-Delapierre, and M. A. Correa-Duarte, “Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6465–6477, 2013.
- [57] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, and N. J. Halas, “Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces,” *Langmuir*, vol. 14, no. 19, pp. 5396–5401, 1998.

Chapitre 4 : Etude des propriétés optiques

Sommaire

4.1 Introduction.....	125
4.2 Ellipsométrie spectroscopique	126
a) Principe	126
b) Dispositif expérimental.....	128
c) Extraction des paramètres optiques	129
4.3 Simulation numérique	131
4.4 Etude des propriétés optiques de monocouches de nanoparticules de type Au@SiO₂	134
4.4.1 Assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO ₂ (11).....	136
a) Mesure ellipsométrique.....	136
b) Extraction des paramètres optiques	136
4.4.2 Assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO ₂ (18).....	138
a) Mesure ellipsométrique.....	138
b) Extraction des paramètres optiques	139
4.4.3 Assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO ₂ (15).....	140
a) Mesure ellipsométrique.....	140
b) Extraction des paramètres optiques	140
c) Etude complémentaire	141
4.5 Echantillons multicouches et extinction topologique	147
a) Introduction.....	147
b) Mesure ellipsométrique	148
c) Extraction des paramètres optiques	149
d) Extinction topologique	151
e) Conclusion	155

4.6 Etude des propriétés de nanoparticules de silice dopées par des molécules fluorescentes et encapsulées par une écorce d'or.....	156
a) Introduction.....	156
b) Expérience pompe-sonde.....	156
4.7 Conclusion	162
Références Bibliographiques	163

4.1 Introduction

Ce chapitre présente l'étude des propriétés optiques des matériaux monocouches et multicouches réalisés par la technique d'abaissement de surface ainsi que l'étude en suspension des couplages entre fluorophore et plasmon dans le cas des systèmes de type nanoécorce d'or.

Notre premier objectif est la détermination de l'épaisseur et de l'indice optique de nos matériaux. En effet, la détermination de ces paramètres est un challenge en soi, notamment car nos matériaux présentent des variations brutales d'indice liées à la résonance plasmon, mais aussi car la géométrie couche mince induit la présence de réflexion multiples et d'interférences. Nous choisissons d'utiliser l'ellipsométrie spectroscopique pour extraire les données recherchées.

Les échantillons dont nous disposons présentent une fraction volumique en or variable ainsi qu'un rapport entre le diamètre du cœur et l'épaisseur de l'écorce de silice différents. Nous espérons donc pouvoir observer et étudier l'effet des couplages qui en découlent.

Finalement, nous présentons l'étude des couplages entre fluorophore et plasmon dans le cas des systèmes de type nanoécorce d'or. Nous espérons démontrer l'existence d'un phénomène de compensation de perte, et éventuellement participer à une meilleure compréhension de cet effet d'une grande importance pour les métamatériaux.

4.2 Ellipsométrie spectroscopique

a) Principe

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique non destructive couramment utilisée en recherche comme dans l'industrie pour déterminer l'indice optique $N = n + ik$ et l'épaisseur de matériaux. Elle est basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur la surface d'un échantillon.

Le principe est le suivant : l'échantillon est illuminé par une onde électromagnétique plane polarisée notée E_i , qui peut être décomposée mathématiquement selon les polarisations parallèle E_{pi} et perpendiculaire E_{si} au plan d'incidence, ce dernier étant défini par le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon. Lorsque l'onde entre en contact avec la surface de l'échantillon, une partie du faisceau est transmise à travers la surface et l'autre est réfléchie. L'onde réfléchie E_r possède un état de polarisation modifié dont l'étude permet de caractériser l'échantillon.

Nous discuterons dans un premier temps le cas le plus simple, et le seul possédant une solution analytique, qui est celui de l'étude d'un milieu semi-infini (i.e. le faisceau transmis est entièrement absorbé par l'échantillon) représenté sur la Figure 1.

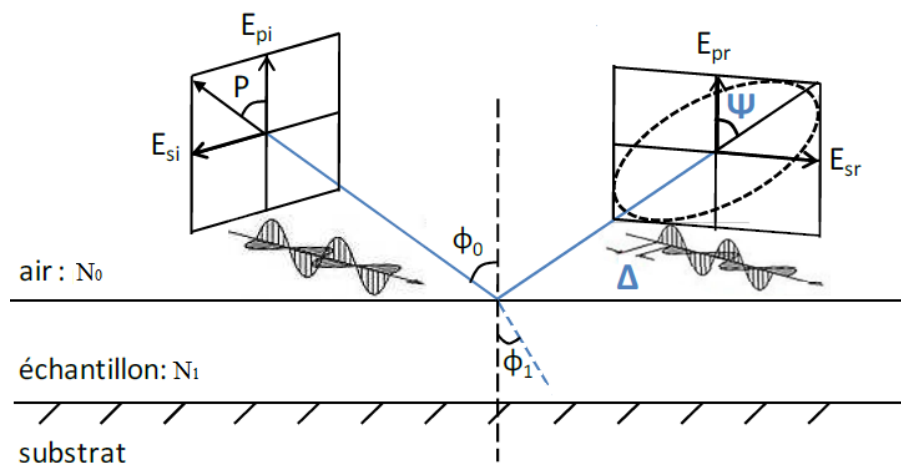


Figure 1: Schéma de principe de l'ellipsométrie dans le cas d'un échantillon semi-infini.

En appliquant les équations de Maxwell et de Snell-Descartes à la propagation d'une onde électromagnétique plane, à l'interface entre deux milieux d'indices complexes N_0 et N_1 il est possible d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission du système en fonction des indices complexes et des angles complexes N_0 , N_1 , ϕ_0 et ϕ_1 .

Pour la polarisation E_p , parallèle au plan d'incidence, les coefficients de réflexion r_p et de transmission t_p s'écrivent :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_r}{E_i} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \\ t_p &= \frac{E_t}{E_i} = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{(N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1)} \\ N_0 \sin \phi_0 &= N_1 \sin \phi_1 \end{aligned} \quad (4.1)$$

De la même façon, pour la polarisation E_s , perpendiculaire au plan d'incidence, on obtient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \\ t_s &= \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{(N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1)} \\ N_0 \sin \phi_0 &= N_1 \sin \phi_1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

La polarisation réfléchie, en général elliptique, est décrite par les grandeurs complexes r_p et r_s . L'analyse de l'ellipticité se fait par la mesure du rapport entre r_p et r_s noté ρ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (4.3)$$

Une mesure ellipsométrique est donc la détermination des angles ellipsométriques ψ et Δ , où $\tan \psi$ est le rapport des modules des coefficients de Fresnel, et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un milieu semi infini, il est possible de déterminer à partir des relations (4.1) et (4.2) une relation exacte entre N_0, N_1, ϕ_0 et ρ :

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0} \quad (4.4)$$

Si le milieu incident est l'air, alors $N_0=1$ et il est possible, à partir d'une mesure de ρ à un angle d'incidence connu ϕ_0 , de déterminer exactement l'indice optique du matériau étudié $N_1=n_1+ik_1$. En pratique la précision des mesures est améliorée en mesurant ρ à plusieurs angles d'incidences ϕ_0 .

Toutefois dans le cas de systèmes fins, peu absorbants ou multicouches, le problème est plus complexe car il faut prendre en compte les faisceaux réfléchis et transmis à chaque interface, comme représenté sur la Figure 2.

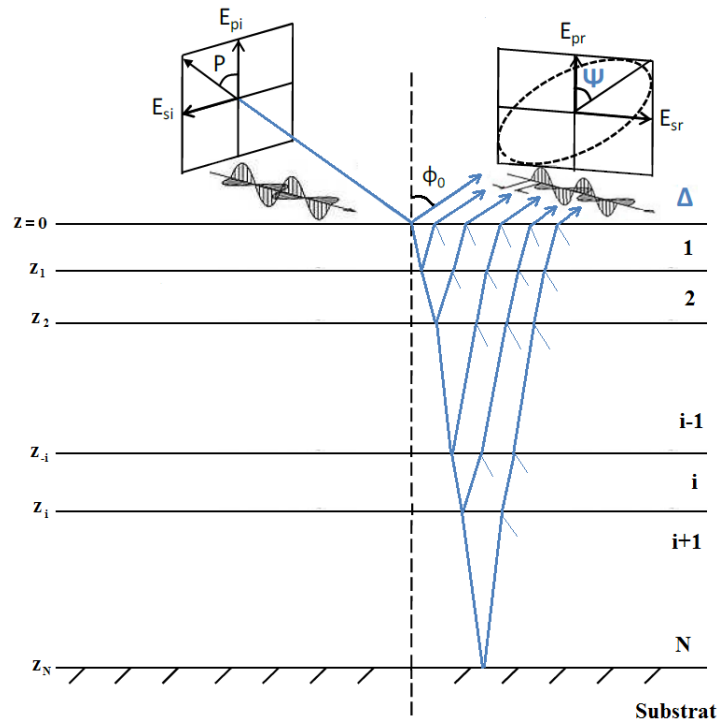


Figure 2 : Schéma de principe de l'ellipsométrie dans le cas d'un échantillon multicouche peu absorbant.

Le système possède alors un grand nombre d'inconnues, à savoir n_i , k_i et e_i représentant l'indice optique et l'épaisseur de chaque couche, et seulement 2 variables mesurées ψ et Δ à chaque angle d'incidence. Un tel système ne peut généralement pas être résolu de façon analytique et il faut donc faire appel à une résolution numérique.

b) Dispositif expérimental

Nous disposons d'un ellipsomètre spectroscopique de marque Horiba. Un faisceau de lumière blanche non polarisée généré par une lampe Xénon (de 260 nm à 2060 nm) est envoyé par un miroir de focalisation vers une fibre optique qui conduit la lumière jusqu'à une lentille focalisante. Le faisceau passe alors par un polariseur avant d'éclairer l'échantillon sous un angle d'incidence ϕ_0 . La lumière réfléchie à analyser traverse un modulateur photoélastique, qui permet de moduler le déphasage entre ses composantes p et s. Enfin, le faisceau traverse un analyseur avant d'atteindre un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde mesurée par le détecteur. Le schéma du dispositif est représenté sur la Figure 3.

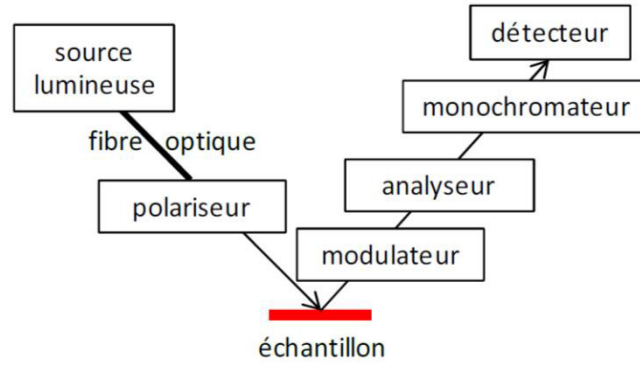


Figure 3 : Schéma représentatif du dispositif expérimental de mesure ellipsométrique.

L'ellipsomètre Horiba mesure ainsi pour chaque longueur d'onde et pour chaque angle d'incidence, les intensités I_s et I_c reliées aux angles ellipsométriques ψ et Δ d'après la relation suivante :

$$\begin{aligned} I_s &= \sin(2\psi) \sin(\Delta) \\ I_c &= \sin(2\psi) \cos(\Delta) \end{aligned} \quad (4.1)$$

c) Extraction des paramètres optiques

Pour extraire les paramètres optiques et l'épaisseur des matériaux à partir des mesures ellipsométriques dans le cas de systèmes complexes nous choisissons d'utiliser une technique d'analyse basée sur l'ajustement d'une fonction de dispersion sur la mesure de (Δ, ψ) .

La fonction de dispersion en question représente la permittivité diélectrique de la couche étudiée. Elle est construite comme une somme de m oscillateurs de Lorentz, typiquement :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{\infty} + \sum_{m=1}^{m_{max}} Osc(m) \quad (4.2)$$

$$Osc(m) = \frac{f_m \omega_{0m}^2}{\omega_{0m}^2 - \omega_m^2 + i\gamma_m \omega}$$

Les oscillateurs de Lorentz sont des objets pertinents pour construire cette fonction puisqu'ils satisfont les relations fondamentales de Kramers-Kronig reliant entre elles les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique. A partir de cette fonction, et en faisant l'hypothèse habituelle que la perméabilité magnétique est constante et égale à 1 sur l'ensemble du spectre,

il est possible de calculer les paramètres optiques de la couche, et en connaissant les propriétés du substrat, de déterminer les coefficients de Fresnel du système. Le logiciel DeltaPsi2 de l'ellipsomètre Horiba simule les valeurs de (Δ, ψ) pour ce système et quantifie l'écart entre les valeurs simulées et expérimentales (mesuré par le paramètre χ^2) puis minimise cet écart en faisant varier les paramètres de la fonction de dispersion. Cette méthode présente l'avantage de prendre en compte les données expérimentales à tous les angles d'incidence et sur l'ensemble de la gamme spectrale.

Etant donné le grand nombre de paramètres possibles (f_m , ω_{0_m} et γ_m pour chaque oscillateur ainsi que ε_∞ et l'épaisseur) cette étape est délicate et demande un œil critique de la part de l'expérimentateur pour écarter les solutions non-physiques. Les simulations numériques décrites au paragraphe suivant fournissent des indications bienvenues sur les comportements attendus.

En pratique on recherche l'ajustement présentant le meilleur χ^2 pour chaque échantillon (dont la valeur numérique peut varier selon la complexité du cas) ainsi qu'un profil de (n, k) et une épaisseur physiquement acceptables.

4.3 Simulation numérique

Les simulations numériques sont effectuées par une approche de type milieu effectif (Effective Medium Approximation ou EMA) qui consiste à représenter la structure réelle d'un matériau par un milieu homogène possédant les mêmes propriétés optiques (voir Figure 4).

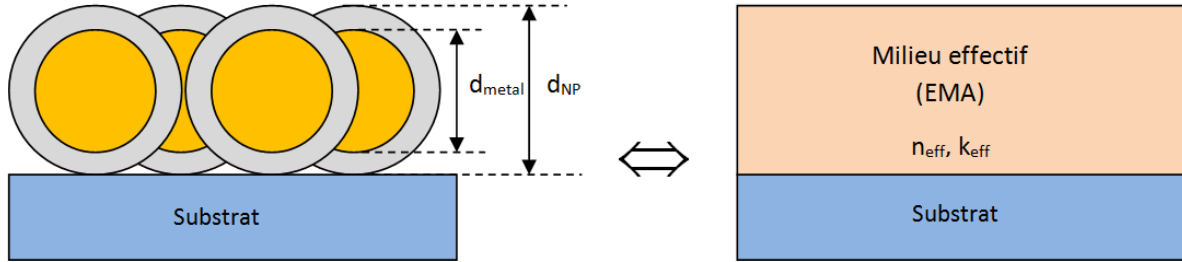


Figure 4 : Schéma de principe de l'approche de type milieu effectif qui consiste à représenter une monocouche de nanoparticules cœur-écorce comme une couche homogène aux propriétés optiques équivalentes.

Cette approche n'est valable qu'à la condition que les éléments du composite soient très petits devant la longueur d'onde, c'est-à-dire dans le visible (400-800 nm) pour des objets inférieurs à 40nm de diamètre. Cette condition n'est donc que partiellement remplie dans le cas de nos systèmes.

L'approche EMA nécessite un processus d'homogénéisation, c'est-à-dire le calcul des paramètres effectifs (ϵ_{eff} , μ_{eff} , n_{eff}) à partir des paramètres électromagnétiques des différents constituants. Cette homogénéisation est un problème complexe généralement non soluble de façon analytique. Deux approximations, dites de Maxwell-Garnett et de Bruggeman, sont couramment utilisées pour l'homogénéisation de composites simples. Ainsi, pour des inclusions de particules sphériques dans une matrice homogène, l'approximation de Maxwell-Garnett [1] relie très simplement la permittivité diélectrique effective du milieu ϵ_{eff} aux permittivités diélectriques des sphères et de la matrice, ϵ_{Sph} et ϵ_{Mat} , par la relation :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{Mat}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_{\text{Mat}}} = f_{\text{Sph}} \frac{\epsilon_{\text{Sph}} - \epsilon_{\text{Mat}}}{\epsilon_{\text{Sph}} + 2\epsilon_{\text{Mat}}} \quad (4.3)$$

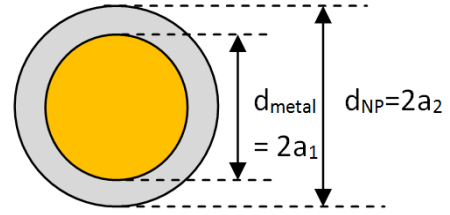
Cette équation est valable en l'absence de diffusion multipolaire et de couplage entre les inclusions, c'est-à-dire pour des fractions volumiques d'inclusion f_{Sph} faibles. Nagy *et al.* [2] ont montré que l'approximation de Maxwell-Garnett donnait étonnamment de bons résultats pour des fractions volumiques élevées de nanoparticules de silice de l'ordre de 50%. En

revanche, dans le cas d'inclusions plasmoniques, les champs diffusés sont intenses et le domaine de validité de la loi de mélange de Maxwell-Garnett est certainement plus restreint.

Pour des particules cœur-écorce, la simple loi de mélange de Maxwell-Garnett peut être améliorée. La polarisabilité statique d'une nanoparticule peut s'exprimer en fonction de la permittivité du cœur et de l'écorce et du rapport de leur rayons [3] :

$$\alpha = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f_{\text{métal}}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f_{\text{métal}}(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (4.4)$$

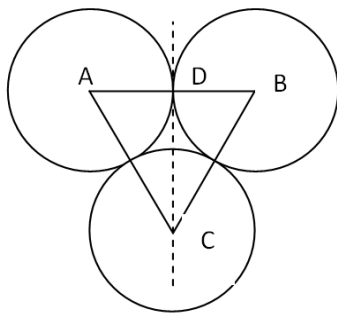
Où ε_1 , ε_2 et ε_m sont les permittivités du cœur, de l'écorce et de la matrice respectivement et $f_{\text{métal}} = (a_1/a_2)^3$ est la fraction volumique de métal dans la particule.



Ainsi, il est possible de déduire la permittivité effective d'un assemblage de nanoparticules cœur-écorce dans l'air, en fonction du nombre de sphères par unités de volume N , par la formule de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \frac{1}{3} N \alpha \quad (4.5)$$

La fraction volumique de sphère f est un paramètre ajustable intervenant dans le calcul et reflétant la qualité de l'assemblage. Pour un assemblage bidimensionnel (monocouche), la fraction volumique possède une limite maximale que l'on peut calculer simplement :



$$\text{Aire du triangle ABC} = DC \times DB = \sqrt{3}R^2$$

$$\text{Volume de la couche (d'épaisseur } 2R) = \sqrt{3}R^2 \times 2R = 2\sqrt{3}R^3$$

$$\text{Volume de sphères dans ce triangle} : \frac{3}{6} \times 4 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{2}{3} \pi R^3$$

Fraction volumique dans la monocouche compacte :

$$f_{\text{monocouche}} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \approx 0,605$$

Pour un assemblage monocouche ordonné, la valeur maximale de la fraction volumique est de $f \approx 0,605$. Pour un assemblage multicouche ordonné, la valeur maximale de la fraction volumique est de $f \approx 0,74$. Pour un assemblage 3D désordonné la fraction volumique maximale théorique est de $f \approx 0,64$ [4].

Nos simulations sont réalisées sous Maple15. La permittivité diélectrique de l'or est issue des tables de Johnson Christy [5]. La permittivité diélectrique de la silice est issue de la base de donnée en ligne RefractiveIndex.Info [6]. La fraction volumique de sphères est fixée à 60% ce qui implique que la fraction volumique en or de la couche est directement reliée à la fraction volumique en or des nanoparticules.

	<i>Fraction volumique en or de la nanoparticule</i>	<i>Fraction volumique en or d'une monocouche ordonnée ($f=0,6$)</i>
$Au(14)@SiO_2(11)$	5,88%	3,52%
$Au(48)@SiO_2(18)$	18,68%	11,2%
$Au(70)@SiO_2(15)$	34,3%	20,58%

Les résultats des simulations sont reportés sur la Figure 5. On observe pour les trois systèmes un pic de résonance plasmon vers 550 nm. L'amplitude de la variation d'indice n_{eff} ainsi que l'absorption k_{eff} augmentent avec la fraction volumique d'or.

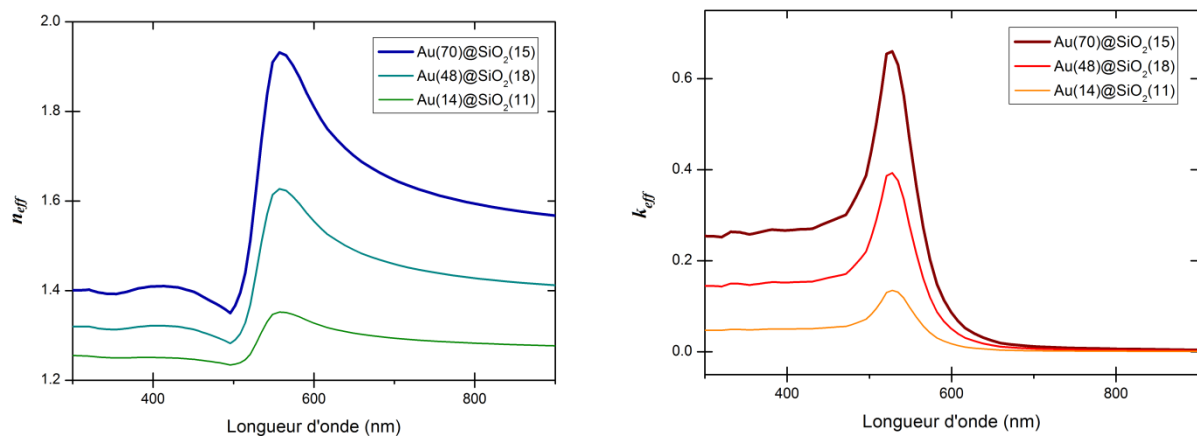


Figure 5: Simulation numérique de l'indice optique d'assemblages plasmoniques en fonction de la longueur d'onde ($f=0,5$).

Ce résultat est à prendre à titre indicatif lors de la comparaison avec nos mesures ellipsométriques puisque les effets de couplages ne sont pas pris en compte et que la condition d'homogénéisation n'est pas totalement respectée mais il permet d'avoir une idée du comportement général de (n,k) et de la gamme d'indices attendue.

4.4 Etude des propriétés optiques de monocouches de nanoparticules de type Au@SiO₂

Nous nous intéressons dans un premier temps aux systèmes monocouches réalisés par la technique d'abaissement de surface à partir des nanoparticules Au(14)@SiO₂(11), Au(48)@SiO₂(18), et Au(70)@SiO₂(15).

L'objectif premier de nos travaux est la détermination des paramètres optiques de ces échantillons. En effet l'extraction des propriétés optiques de matériaux complexes tels que le sont les assemblages de nanoparticules cœur-écorce est un challenge en soi. Il n'existe pas de méthode exacte et les discussions sont encore en cours dans la communauté scientifique sur la meilleure façon d'analyser les données. Nous utilisons le programme du constructeur DeltaPsi2 présent sur l'ellipsomètre Horiba pour l'acquisition et l'extraction des données.

Nous nous intéresserons ensuite à l'influence de la distance entre les cœurs métalliques sur les propriétés optiques. En effet, dans nos assemblages, la distance entre les cœurs d'or ($d_{\text{cœur/cœur}}$) est une constante propre à chaque échantillon qui est imposée par le rayon du cœur métallique (r_{or}) et l'épaisseur de l'écorce de silice (e_{silice}) des nanoparticules utilisées $d_{\text{cœur/cœur}} = 2(r_{\text{or}} + e_{\text{silice}})$. Nos trois échantillons possèdent un rapport $\left(\frac{r_{\text{or}}}{d_{\text{cœur/cœur}}} \right)$ croissant particulièrement intéressant pour étudier les phénomènes de couplages.

	$\left(\frac{r_{\text{or}}}{d_{\text{cœur/cœur}}} \right)$
Au(14)@SiO ₂ (11)	0,194
Au(48)@SiO ₂ (18)	0,286
Au(70)@SiO ₂ (15)	0,35

Comme le montrent Rechberger *et al.* [7], l'origine physique du couplage est l'amplification ou l'atténuation du champ effectif perçu par une nanoparticule causée par la distribution de charge de la nanoparticule voisine. En effet à la fréquence de résonance plasmon, une nanoparticule émet un champ local intense sur une distance de l'ordre de son diamètre. Si deux particules sont placées à une distance suffisamment proche, le champ local rayonné par l'une contribue fortement à la polarisation de la seconde, et vice versa. Il s'agit donc d'un effet fortement dépendant de la distance entre les résonateurs. Cet effet est également

dépendant de la polarisation du champ extérieur (voir Figure 6). En effet, si le champ extérieur est orienté de façon perpendiculaire à l'axe joignant deux nanoparticules, la contribution du champ local émis par les nanoparticules est en opposition avec le champ extérieur et l'intensité du champ effectif perçu par les nanoparticules est moindre, c'est ce qui explique que la fréquence de résonance plasmon est alors observée pour un rayonnement extérieur plus énergétique (décalage vers les plus petites longueurs d'onde) que dans le cas d'une particule unique. A l'inverse, si le champ extérieur est orienté de façon parallèle à l'axe de la paire de nanoparticules, la contribution du champ local émis par les nanoparticules s'ajoute au champ extérieur et l'intensité du champ effectif perçu par les nanoparticules est plus forte, c'est ce qui explique que la fréquence de résonance plasmon est alors observée pour un rayonnement extérieur moins énergétique (décalage vers les plus grandes longueurs d'onde) que dans le cas d'une particule unique.

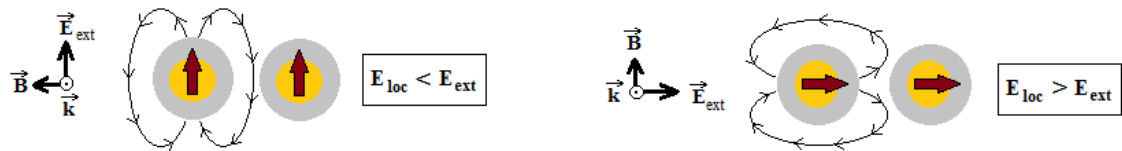


Figure 6 : Schéma explicatif de l'origine du couplage entre nanoparticules en fonction de l'orientation du champ électrique extérieur pour une paire de nanoparticules.

Dans le cas d'une monocouche (Figure 7), chaque nanoparticule se couple à plusieurs voisines, et le couplage complexe impliquant un grand nombre de particules peut se décrire numériquement. L'anisotropie du couplage et la séparation des modes de résonance parallèle et perpendiculaire au plan de la monocouche est ainsi décrit dans les travaux de Zhao et al. [8] et Wormeester et al. [9]. Le décalage vers le bleu et vers le rouge se retrouvent pour les polarisations respectivement perpendiculaire et parallèle au plan de la monocouche, essentiellement pour les situations de couplage fort.



Figure 7 : Schéma explicatif de l'origine du couplage entre nanoparticules en fonction de l'orientation du champ électrique extérieur pour une monocouche de nanoparticules.

4.4.1 Assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11)

a) Mesure ellipsométrique

Les données obtenues lors de la mesure ellipsométrique d'une monocouche de nanoparticules de type Au(14)@SiO₂(11) sur substrat de silicium sont présentées pour des angles d'incidence compris entre 50° et 70° sur la figure 8.

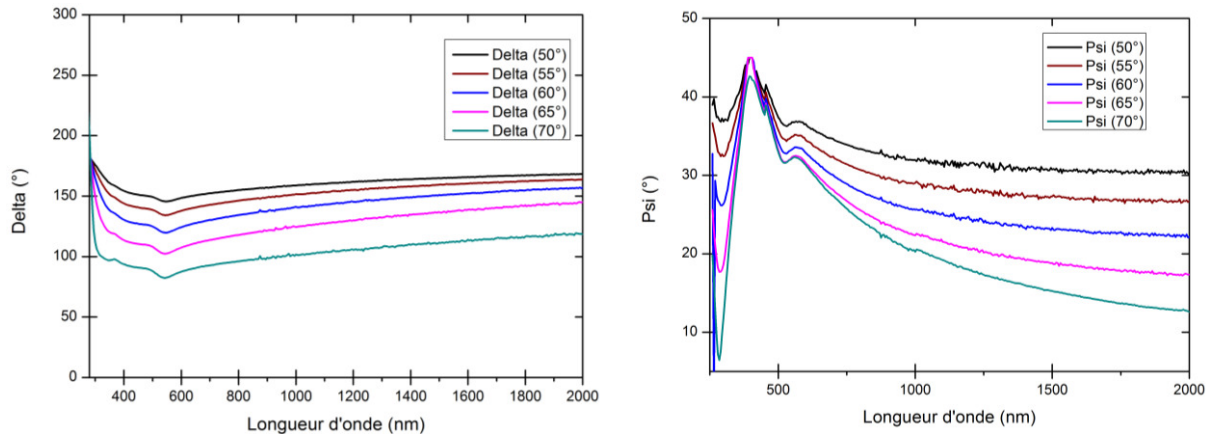


Figure 8 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type Au(14)@SiO₂(11) ayant été déposé sur un substrat de silicium par la technique d'abaissement de surface.

b) Extraction des paramètres optiques

La figure 9 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion représentant la permittivité diélectrique de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental.

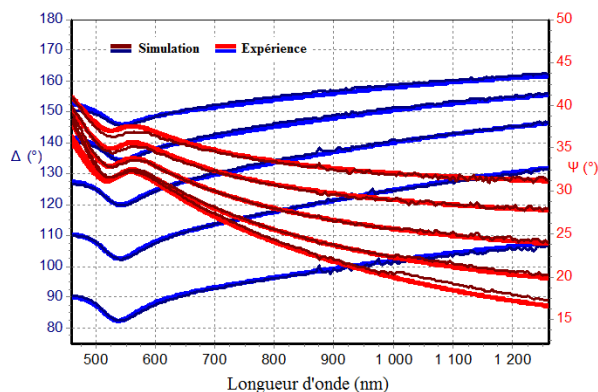


Figure 9 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11) sur substrat de silicium.

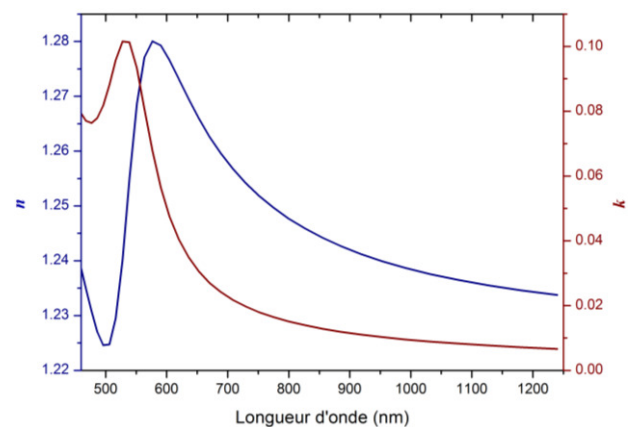


Figure 10 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11) déposée sur substrat de silicium.

On observe que l'ajustement est excellent puisque les courbes sont superposées. L'écart numérique entre l'ajustement et l'expérience χ^2 (calculé simultanément pour l'ensemble des 10 courbes) est de l'ordre de 0,6. L'indice optique de la couche (n,k) est calculé d'après la fonction de dispersion ajustée en supposant que la perméabilité magnétique est égale à 1 ($N = \sqrt{\epsilon\mu}$). Il présente une unique résonance de type plasmon centrée à 530 nm qualitativement similaire à la simulation (Figure 5).

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 86 nm. Notre assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11) sur silicium se comporte donc optiquement comme une couche de 86 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 10.

Le fait que la valeur de l'épaisseur de la couche soit largement plus élevée que le diamètre nominal des nanoparticules (36 nm) s'explique par un argument géométrique simple de défauts d'empilement représenté sur la figure 11. De tels défauts augmentent l'épaisseur de la couche effective et diminuent la fraction volumique de sphère. On peut aussi imaginer que la suspension initiale avant épandage contient des agrégats de quelques particules qui constituent les briques de base de l'assemblage.

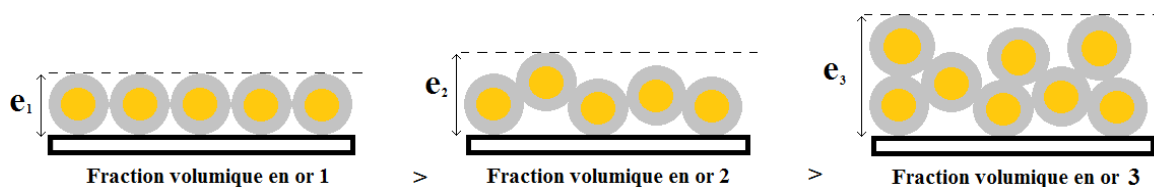


Figure 11 : Schéma représentant la diminution de la fraction volumique de sphères de l'assemblage en présence de défaut d'empilement ainsi que l'augmentation de l'épaisseur de la couche effective.

Ce constat rejoint celui que nous avons pu faire au chapitre 3 d'après l'étude des clichés de microscopie électronique à balayage, mais permet cette fois d'avoir une information quantifiée et moyenne par rapport aux clichés MEB qui fournissaient une réponse qualitative et locale.

En comparant ce résultat avec les valeurs d'indice obtenues par simulation numérique il est possible d'estimer une valeur effective de la fraction volumique de la couche. Pour cela nous ajustons la fraction volumique de sphères dans les simulations numériques pour que la valeur de la partie réelle de l'indice aux grandes longueurs d'ondes (i.e. loin de la résonance) soit identique à celle issue de la mesure ellipsométrique. Le meilleur ajustement est obtenu pour

une fraction volumique de sphères de 44% (voir Figure 12) qui est tout à fait compatible avec les clichés de microscopie électronique.

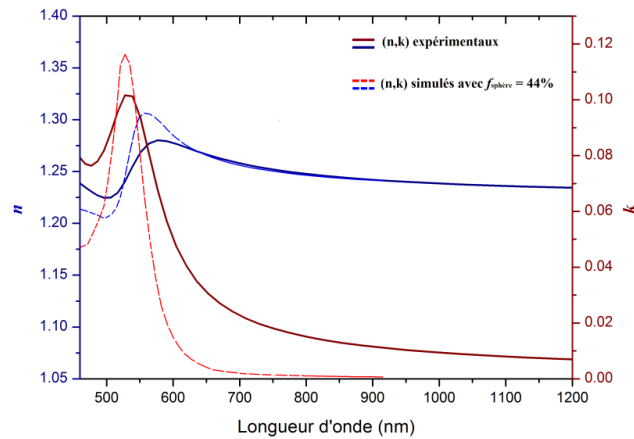


Figure 12 : Comparaison entre les valeurs de (n,k) issues de l'extraction ellipsométrique et de la simulation numérique avec une fraction de sphères de 44%.

Le comportement de la résonance plasmon est mal reproduit car notre modèle représente un cas idéal et ne prend pas en compte la polydispersité des nanoparticules connue pour élargir la résonance. La fraction volumique d'or correspondante à un assemblage de 44% de sphères est de 2,6% qui permet de penser que l'approche Clausius-Mossotti est acceptable.

4.4.2 Assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18)

a) Mesure ellipsométrique

Les données obtenues par mesure ellipsométrique sur une monocouche de nanoparticules de type Au(48)@SiO₂(18) sur silicium sont présentées pour des angles d'incidence compris entre 50° et 70° sur la figure 13.

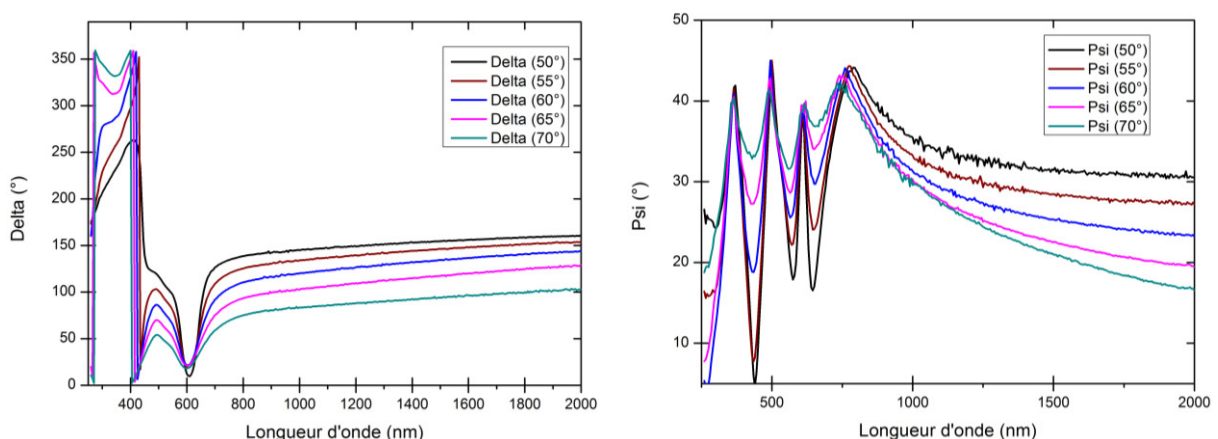


Figure 13 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type Au(48)@SiO₂(18) ayant été déposé sur un substrat de silicium par la technique d'abaissement de surface.

b) Extraction des paramètres optiques

La figure 14 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion représentant la permittivité diélectrique de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental. On observe que l'ajustement est excellent en ce qui concerne les courbes de Δ et un peu moins bon en ce qui concerne ψ . Le comportement général est tout de même reproduit et l'écart numérique entre l'ajustement et l'expérience χ^2 est de l'ordre de 4,4. L'indice optique de la couche (n,k) est calculé d'après la fonction de dispersion ajustée en supposant que la perméabilité magnétique est égale à 1 ($N = \sqrt{\varepsilon\mu}$).

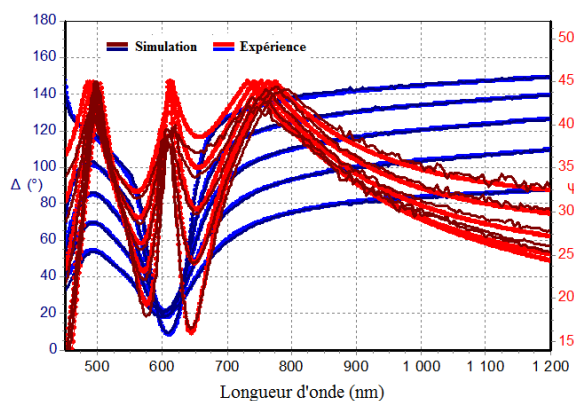


Figure 14 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium.

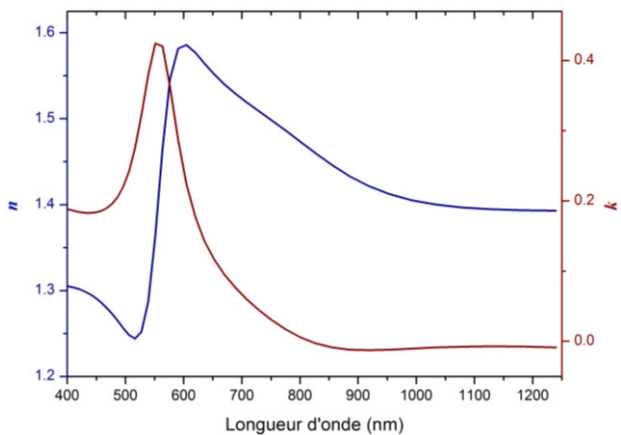


Figure 15 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) déposée sur substrat de silicium.

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 118,7 nm. Notre assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur silicium se comporte donc optiquement comme une couche de 118,7 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 15. L'épaisseur mesurée est à nouveau supérieure au diamètre nominal des nanoparticules (84 nm) bien que dans une proportion moindre (+40% contre +140% pour le lot Au(14)@SiO₂(11)).

Comme nous avons vu pour le lot précédent, il est possible de déterminer la fraction volumique de sphères dans la couche. Pour cela nous ajustons la fraction volumique de sphères dans les simulations numériques pour que la valeur de la partie réelle de l'indice aux grandes longueurs d'ondes (i.e. loin de la résonance) soit identique à celle issue de la mesure

ellipsométrique. Le meilleur ajustement est obtenu pour une fraction volumique de sphères de 50%. La fraction volumique d'or correspondante est de 9,3% proche de la limite de validité de l'approche Clausius-Mossotti.

4.4.3 Assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15)

a) Mesure ellipsométrique

Les données obtenues lors de la mesure ellipsométrique d'une monocouche de nanoparticules de type Au(70)@SiO₂(15) sur silicium sont présentées pour des angles d'incidence compris entre 50° et 70° sur la figure 16.

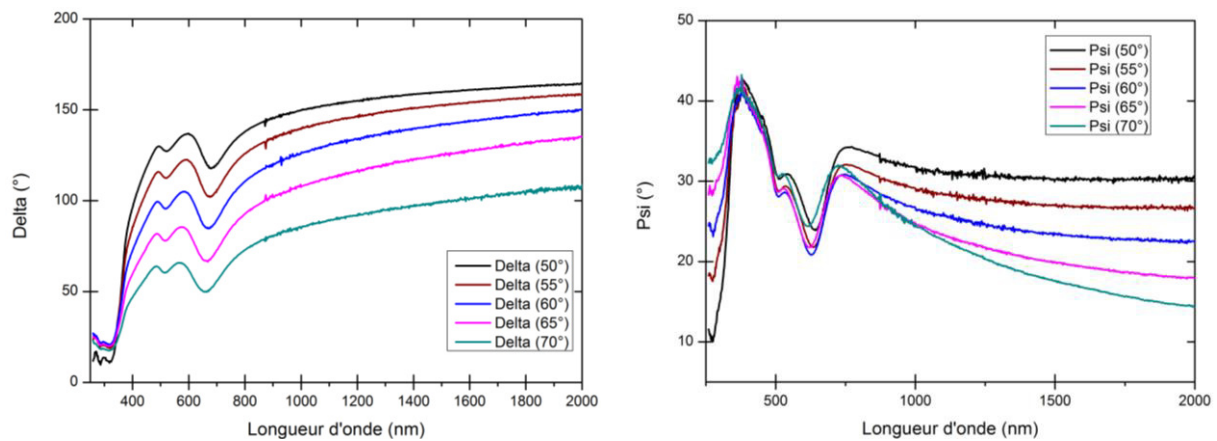


Figure 16 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type Au(70)@SiO₂(15) ayant été déposé sur un substrat de silicium par la technique d'abaissement de surface.

b) Extraction des paramètres optiques

La figure 17 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion représentant la permittivité diélectrique de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental. On observe que l'ajustement est très bon en ce qui concerne les courbes de Δ et un peu moins bon en ce qui concerne ψ . Le comportement général est tout de même bien reproduit et l'écart numérique entre l'ajustement et l'expérience χ^2 est de l'ordre de 1,3. L'indice optique de la couche (n,k) est calculé d'après la fonction de dispersion ajustée en supposant que la perméabilité magnétique est égale à 1 ($N = \sqrt{\epsilon}$).

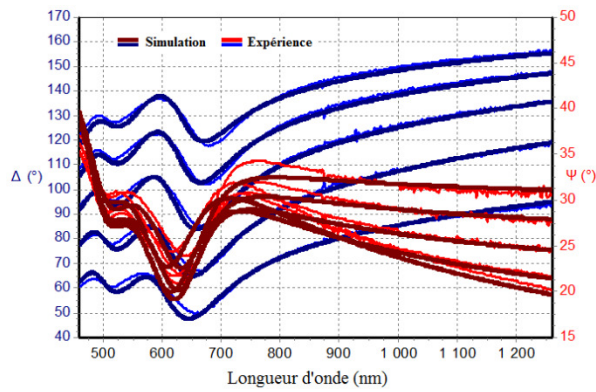


Figure 17 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) sur substrat de silicium.

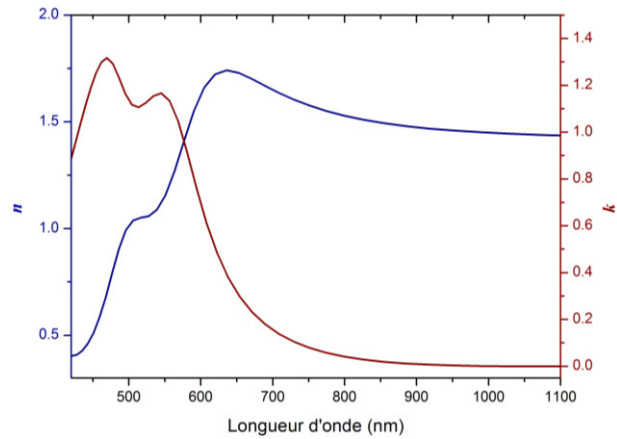


Figure 18 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) déposée sur substrat de silicium.

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 91,4 nm, proche du diamètre nominal des nanoparticules. Notre assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) sur silicium se comporte donc optiquement comme une couche de 91,4 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 18.

Le profil obtenu est surprenant puisqu'on observe deux pics d'absorption centrés sur 476 nm et 563 nm. Toutefois, la présence du deuxième pic est indispensable à l'obtention d'un ajustement de qualité, en effet sans ce pic la valeur du meilleur χ^2 obtenu est 5 fois supérieure et le comportement aux basses longueurs d'ondes (450-550 nm) n'est pas reproduit.

c) Etude complémentaire

Pour mieux comprendre l'origine de ce pic nous avons mené la même étude ellipsométrique sur une monocouche des mêmes particules déposées sur substrat de verre. Les données obtenues sont présentées pour des angles d'incidence compris entre 50° et 70° sur la figure 19.

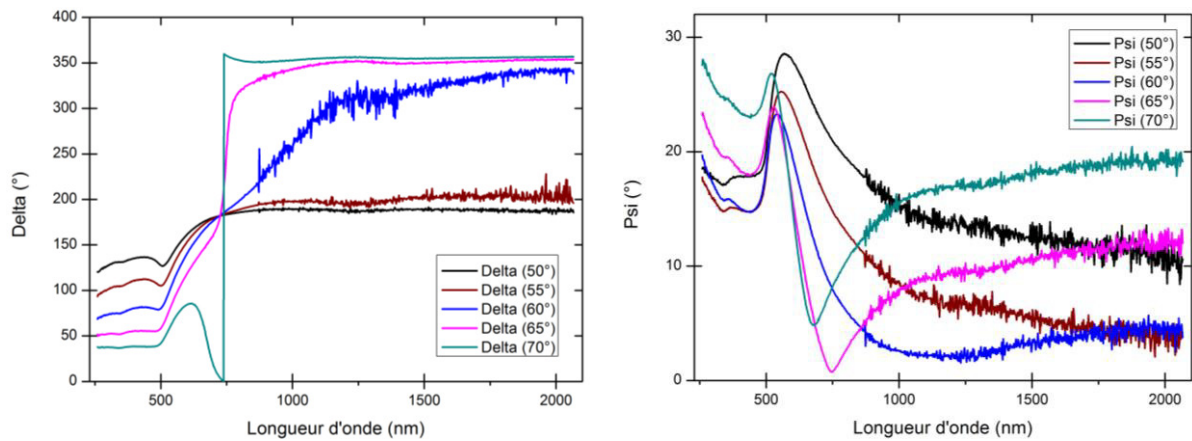


Figure 19 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type Au(70)@SiO₂(15) ayant été déposé sur un substrat de verre par la technique d'abaissement de surface.

La figure 20 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion représentant la permittivité diélectrique de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental. On observe que l'ajustement est très bon puisque le comportement général est bien reproduit et l'écart numérique entre l'ajustement et l'expérience χ^2 est de l'ordre de 2,15. L'indice optique de la couche (n,k) est calculé d'après la fonction de dispersion ajustée en supposant que la perméabilité magnétique est égale à 1 ($N = \sqrt{\epsilon\mu}$).

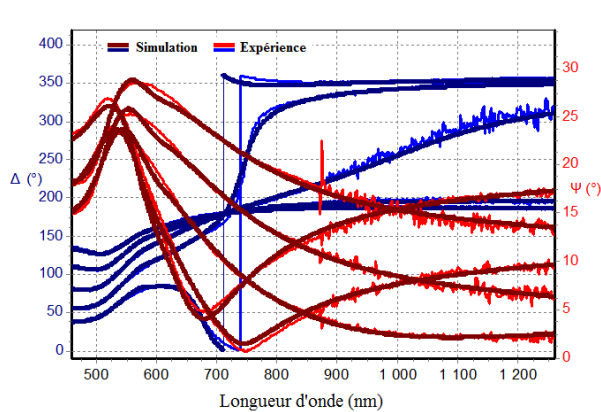


Figure 20 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) sur substrat de verre.

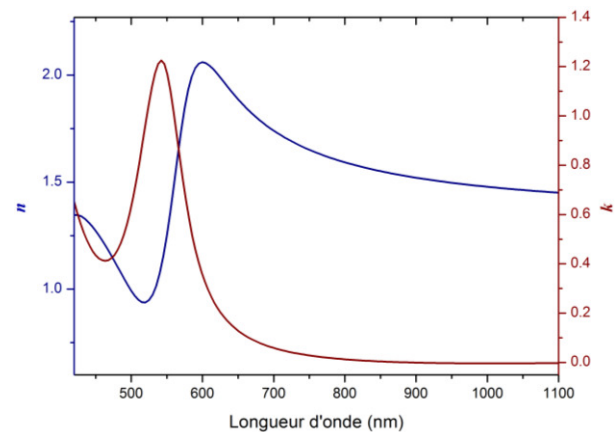


Figure 21 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) déposée sur substrat de verre.

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 81,4 nm. Notre assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) sur verre se comporte donc optiquement comme une couche de 81,4 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 21.

Le meilleur ajustement obtenu possède une valeur de χ^2 légèrement supérieure à celle que nous obtenons sur silicium. Cela s'explique par le fait que l'acquisition des données sur verre est plus bruitée à cause de la faible intensité réfléchie. On observe que le profil de (n,k) ne comporte cette fois qu'un seul pic de résonance centré sur 558 nm.

Cette expérience supplémentaire nous permet donc de dire que quel que soit le phénomène physique responsable du second pic, il est conditionné par la nature du substrat.

Etant donné les résultats surprenants obtenus dans le cas de cet assemblage, nous avons décidé de poursuivre les investigations. Comme expliqué dans l'introduction, il est possible qu'un couplage fort entre les particules engendre l'apparition de deux pics de résonance, l'un aux plus petites longueurs d'onde et l'un aux plus grandes, en fonction de la polarisation du champ. De plus, l'échantillon que nous étudions est celui des trois qui possède la plus forte valeur du rapport $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}}\right)$, qui est le paramètre qui contrôle le couplage des nanoparticules entre elles et avec le substrat.

Nous décidons alors de reprendre l'extraction des données sur silicium en utilisant un modèle anisotrope tenant compte des couplages, c'est-à-dire en attribuant une permittivité diélectrique perpendiculaire au substrat et une permittivité diélectrique parallèle.

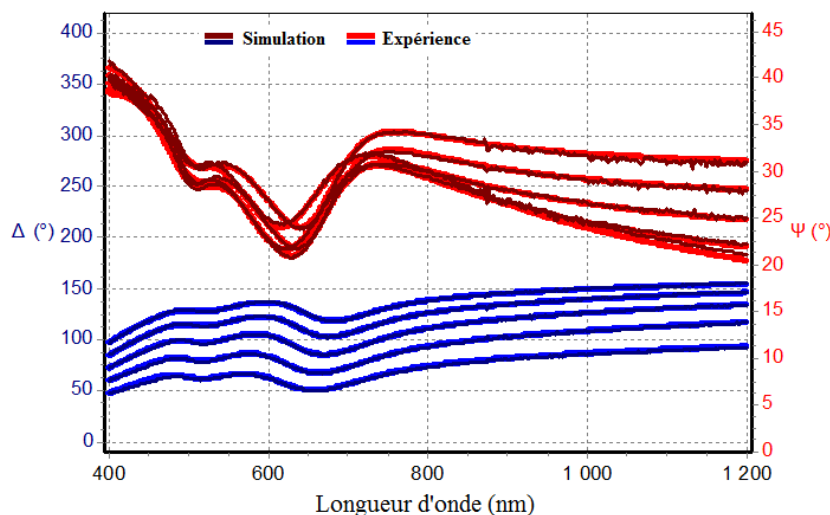


Figure 22 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés avec une fonction anisotrope à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) sur substrat de silicium.

La figure 22 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion anisotrope représentant les permittivités diélectriques parallèles et perpendiculaires de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental. On observe que l'ajustement

est très bon puisque le comportement général est exactement reproduit et l'écart numérique entre l'ajustement et l'expérience χ^2 est de l'ordre de 0,6. C'est plus de deux fois moins que ce que nous obtenions avec une fonction de dispersion isotrope.

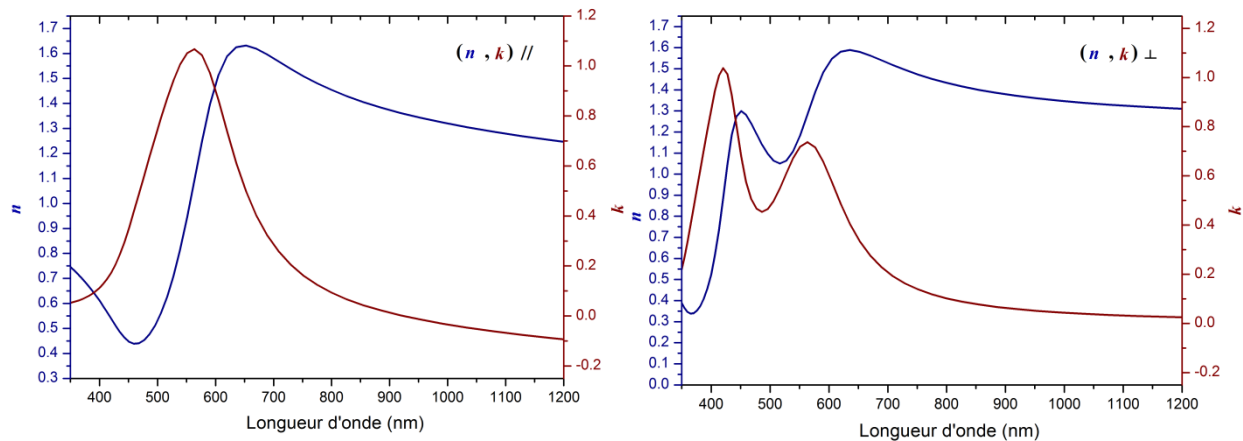


Figure 23 : Indice optique $N=n+ik$ parallèle et perpendiculaire en fonction de la longueur d'onde d'une monocouche de nanoparticules $Au(70)@SiO_2(15)$ déposée sur substrat de silicium.

Lors de l'ajustement, les paramètres des fonctions de dispersion parallèle et perpendiculaire, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur des ajustements est de 103,1 nm. Notre assemblage de nanoparticules $Au(70)@SiO_2(15)$ sur silicium se comporte donc optiquement comme une couche anisotrope de 103,1 nm d'épaisseur possédant les dispersions d'indice parallèle et perpendiculaire (n,k) présentées sur la figure 23.

On observe que la polarisation dans le plan du substrat présente un unique pic de résonance centré sur 563 nm alors que la polarisation perpendiculaire présente deux pics, l'un centré sur 419 nm et l'autre sur 563 nm.

Le phénomène à l'origine du second pic est donc à la fois dépendant du substrat et dépendant de l'orientation du champ électrique.

Nous n'avons pas encore développé de modèle permettant d'expliquer exactement ce phénomène cependant nous avons une supposition quant à son origine physique.

De part la géométrie de l'acquisition ellipsométrique, la polarisation E_s excite uniquement le mode parallèle alors que la polarisation E_p excite simultanément le mode parallèle (par sa projection $E_p \sin(\phi_0)$) et perpendiculaire (par sa projection $E_p \cos(\phi_0)$). Notre hypothèse est que pour un substrat de verre, le mode de résonance parallèle est prédominant (on observe donc un pic unique), alors que pour un substrat de silicium, le mode perpendiculaire est amplifié et il devient non négligeable (et on observe deux pics).

Le substrat de silicium, contrairement au verre, possède la particularité de se comporter comme un miroir électromagnétique. En effet, si un dipôle est placé proche d'un substrat de silicium, le champ proche émis par le dipôle est fortement modifié par l'impossibilité du champ à pénétrer dans le substrat. La distribution de ce champ est alors modifiée. Ce système peut alors être décrit comme deux dipôles couplés (comme représenté sur la figure 24). C'est ce que l'on appelle le phénomène de dipôle image.

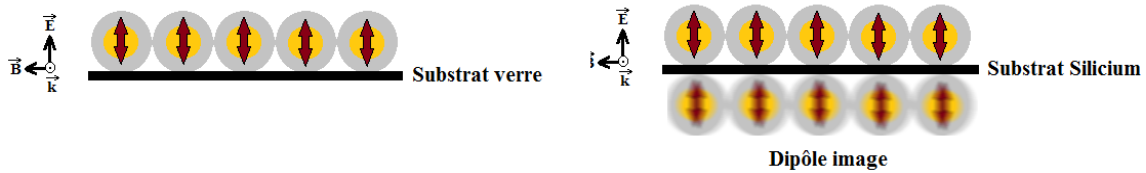


Figure 24 : Schéma présentant l'effet de dipôle image existant dans le cas d'un substrat de silicium.

On note alors trois choses sur ce phénomène de dipôle image lié au substrat. Premièrement, il affecte essentiellement le mode de polarisation perpendiculaire. Deuxièmement, on reconnaît une situation de couplage favorable (direction du champ parallèle à la paire de nanoparticules) caractéristique d'une polarisabilité amplifiée. Et enfin troisièmement, ce phénomène est gouverné par le même paramètre $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}} \right)$ que le couplage interparticulaire. Le couplage des dipôles perpendiculaires est celui qui produit le décalage vers le bleu. Sa contribution est trop faible pour être observée sur substrat de verre. Sur silicium, l'effet d'image l'amplifie et il devient observable à condition que le rapport $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}} \right)$ soit suffisamment grand.

Pour résumer, les monocouches de nanoparticules de type Au(70)@SiO₂(15) présentent un comportement particulier de par le fait que la réponse est différente selon le substrat. De plus le profil de (n,k) sur silicium présente une double résonance. Parmi les échantillons que nous avons assemblés, c'est le seul qui présente ce type de comportement. Nous attribuons cela au fait que l'écorce (qui a un rôle d'espaceur) est très fine devant le diamètre des cœurs et qu'ainsi il existe un phénomène de couplage fort entre les cœurs plasmoniques. Ce couplage gouverné par le paramètre unique $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}} \right)$, est à la fois présent entre les nanoparticules, ce qui crée une anisotropie entre les modes de résonance parallèle et perpendiculaire, et avec le substrat (dans le cas du silicium) ce qui crée l'apparition d'un dipôle image et une amplification de la réponse du mode de résonance perpendiculaire.

L'observation de deux résonances distinctes dans les directions parallèle et perpendiculaire au substrat est compatible avec les modèles de monocouches de nanoparticules sur substrat de

Barrera *et al.* [10], Wormeester *et al.* [9] et Hutter *et al.* [11]. Cet effet a été observé expérimentalement sur des monocouches de nanoparticules d'argent déposées sur un substrat de graphite HOPG [9] mais l'observation sur nanoparticules d'or est une première à notre connaissance.

L'observation de deux résonances dans la direction perpendiculaire est toutefois inexpliquée par ces théories et justifierait sans doute des études théoriques ou numériques supplémentaires.

4.5 Echantillons multicouches et extinction topologique

a) Introduction

L'extinction topologique (« *topological darkness* ») est un phénomène physique observé récemment (2013) dans certains matériaux plasmoniques qui se traduit par une réflexion nulle de la lumière à un angle donné, accompagnée d'une variation brutale de la phase. Ce phénomène promet des applications intéressantes en chimie et en biologie notamment en ce qui concerne la nanodétection [12]–[15].

Le phénomène de réflexion nulle n'est pas unique. Par exemple, la réflexion à l'angle de Brewster [16], la réflexion dans la configuration de Kretschmann [17] (dans le cas d'un film fin déposé sur un substrat diélectrique), ou encore la réflexion sur un corps noir plasmonique [18] permettent d'annuler ou de réduire fortement la réflexion.

L'extinction de Brewster n'est complète que pour des diélectriques non absorbants (pas de partie imaginaire), l'extinction de la réflexion sur un corps noir plasmonique est large bande, mais imparfaite (97%) et la configuration de Kretschmann requiert l'interférence avec un faisceau de référence.

L'extinction topologique découverte en 2013 par Kravets *et al.* est en revanche totale au sens où elle annule exactement et simultanément la partie réelle et la partie imaginaire de la réflexion de l'onde transverse magnétique (TM ou r_p). L'existence d'une condition d'extinction totale rigoureusement exacte est garantie par le théorème de Jordan lié à la topologie du problème (d'où l'expression d'extinction topologique) même si une mesure particulière ne fait qu'approcher ce point.

De plus, cette condition est topologiquement stable et ne disparaît pas en présence de défauts. Du point de vue de la mesure ellipsométrique, l'extinction topologique de la composante p ($r_p = 0$) correspond à $\rho = 0$, ou encore $\Psi = 0$. L'intérêt de l'extinction topologique est que la phase du signal ellipsométrique (Δ) subit une variation de pente infinie au point d'extinction. Cette propriété permet de réaliser des capteurs de sensibilité inégalée [12].

Dans le premier article discutant le phénomène, Kravets *et al.* présentent un matériau réalisé par voie top-down et dont les paramètres sont finement contrôlés pour donner lieu à une extinction topologique. En 2014, Malassis *et al.* [19] observent le phénomène d'extinction topologique sur des assemblages de nanoparticules argent@silice réalisés par voie bottom-up.

Nos échantillons de type $\text{Au}(48)\text{@SiO}_2(18)$ multicouches sont proches de ceux réalisés à base d'argent par Malassis *et al.*, nous décidons d'en extraire les propriétés optiques pour étudier la présence ou non d'extinction topologique. L'avantage par rapport aux réalisations précédentes est la bonne stabilité de l'or qui n'est pas soumis à l'oxydation qui dégrade les systèmes argent@silice en quelques jours seulement.

b) Mesure ellipsométrique

Les données obtenues lors de la mesure ellipsométrique d'assemblages de nanoparticules $\text{Au}(48)\text{@SiO}_2(18)$ sont présentées pour des angles d'incidence compris entre 50° et 70° pour des échantillons ayant subi deux cycles (Figure 25) et trois cycles (Figure 26) de déposition par abaissement de surface.

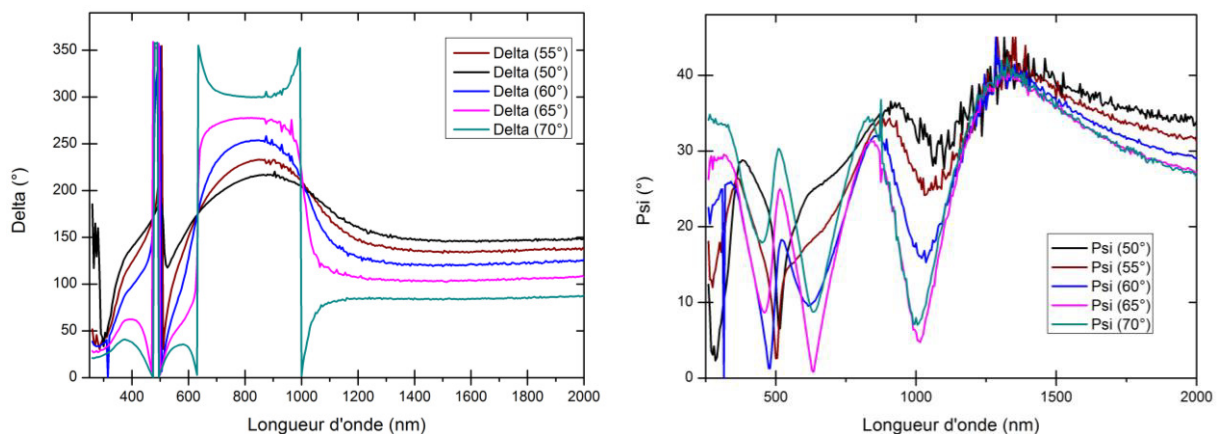


Figure 25 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type $\text{Au}(48)\text{@SiO}_2(18)$ sur substrat de silicium ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface.

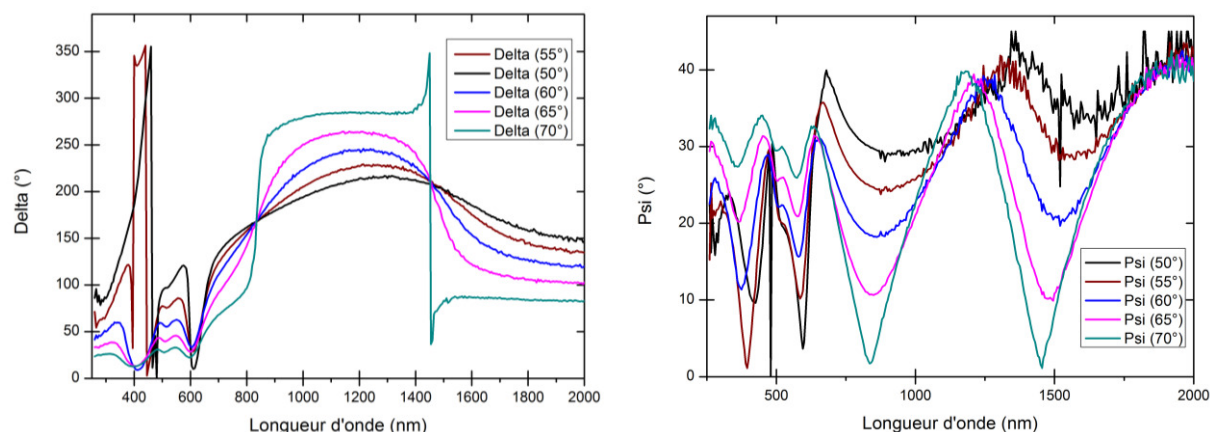


Figure 26 : Mesures ellipsométriques d'un assemblage de nanoparticules de type $\text{Au}(48)\text{@SiO}_2(18)$ sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface.

On observe que la réponse du système est plus complexe à mesure que le nombre de couches augmente. Il est donc à prévoir que l'ajustement de la fonction de dispersion sera plus délicat

que dans le cas de systèmes monocouches car une réponse complexe nécessite un plus grand nombre d'oscillateurs (et que concrètement, nous sommes limités en puissance de calcul).

On observe également qu'il existe plusieurs longueurs d'ondes pour lesquelles ψ est proche de zéro, et pour lesquelles le changement de phase Δ est très important. Nos échantillons semblent donc présenter un phénomène d'extinction topologique.

c) Extraction des paramètres optiques

La figure 27 présente la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées à partir d'une fonction de dispersion représentant la permittivité diélectrique de la couche étudiée et ajustées pour se rapprocher du comportement expérimental. On observe que le meilleur ajustement possède une valeur de $\chi^2=18,73$ ce qui est relativement élevée par rapport aux valeurs que nous obtenions sur des monocouches. Cela s'explique par le fait que profil de (Δ, ψ) est plus complexe. Il serait alors nécessaire d'augmenter le nombre d'oscillateurs, mais les temps de calculs deviennent alors très importants. Nous avons choisi de faire un compromis et d'utiliser une fonction qui possède 4 oscillateurs et reproduit bien le comportement général de l'échantillon.

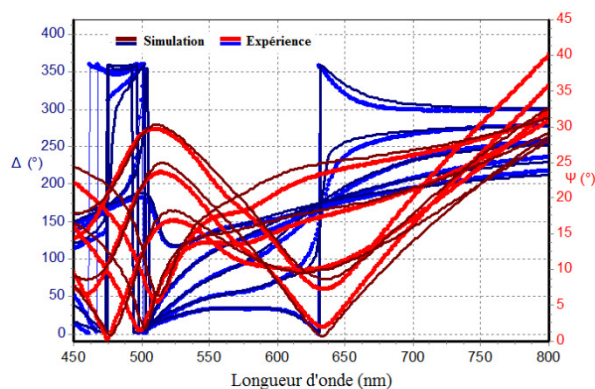


Figure 27 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface.

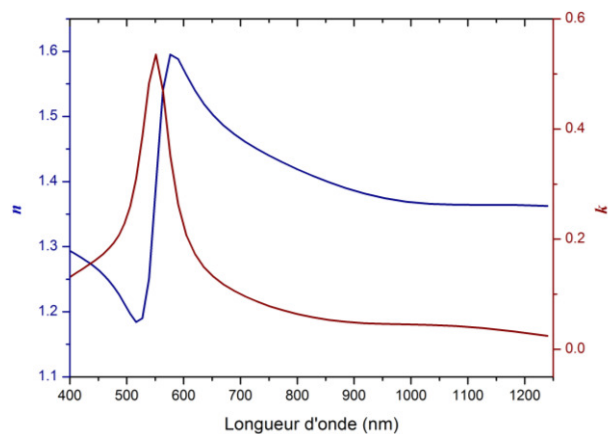


Figure 28 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface.

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 250,5 nm. Notre assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur silicium ayant subi deux cycles de

déposition par abaissement de surface se comporte donc optiquement comme une couche de 250,5 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 28.

En comparant avec les résultats obtenus sur monocouche, on observe que le passage de une à deux couches amplifie fortement la réponse avec une plus grande amplitude de variation de n et une plus forte valeur de k à la résonance. Ce phénomène s'explique par le fait que comme nous l'avons vu précédemment, une couche compacte 2D parfaite possède 60% de sphères alors qu'un empilement 3D parfait possède 74%. Ainsi en ajoutant une couche on augmente automatiquement la fraction volumique de sphères, et donc la fraction volumique d'or dans la couche effective.

En ce qui concerne l'échantillon ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface, la comparaison entre les valeurs de ψ et Δ issues de l'expérience ellipsométrique et les valeurs simulées sont représentées sur la figure 29. On observe que le meilleur ajustement possède une valeur de $\chi^2=20,14$. Cela s'explique à nouveau par le fait que profil de (Δ,ψ) est complexe et qu'il faudrait utiliser plus d'oscillateurs pour le reproduire correctement. Toutefois malgré une erreur non négligeable sur ψ , le comportement général est reproduit, et surtout, les valeurs de (n,k) extraites semblent cohérentes.

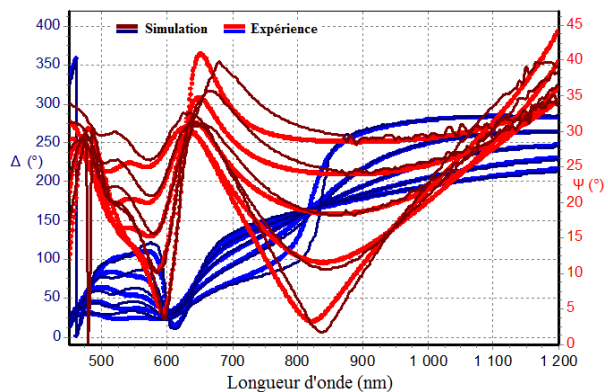


Figure 29 : Comparaison entre les spectres ellipsométriques mesurés et simulés à 5 angles d'incidence différents pour l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface.

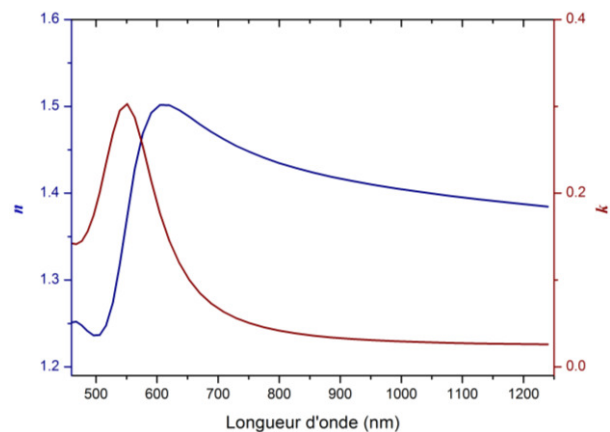


Figure 30 : Indice optique $N=n+ik$ en fonction de la longueur d'onde de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface.

Lors de l'ajustement, les paramètres de la fonction de dispersion, ainsi que l'épaisseur de la couche sont laissés libres. Les paramètres utilisés sont répertoriés en annexe. La valeur de l'épaisseur de la couche obtenue pour le meilleur ajustement est de 367 nm. Notre assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur silicium ayant subi trois cycles de déposition par

abaissement de surface se comporte donc optiquement comme une couche de 367 nm d'épaisseur possédant la dispersion d'indice (n,k) présentée sur la figure 30.

d) Extinction topologique

Après avoir déterminé la dispersion de l'indice optique (n,k) pour chaque échantillon il nous est possible de vérifier l'existence ou non d'extinction topologique. Pour cela nous étudions la réflexion sur un système composé d'une couche effective de matériau d'épaisseur e_1 et d'indice (n_1, k_1) comme représenté sur la figure 31.

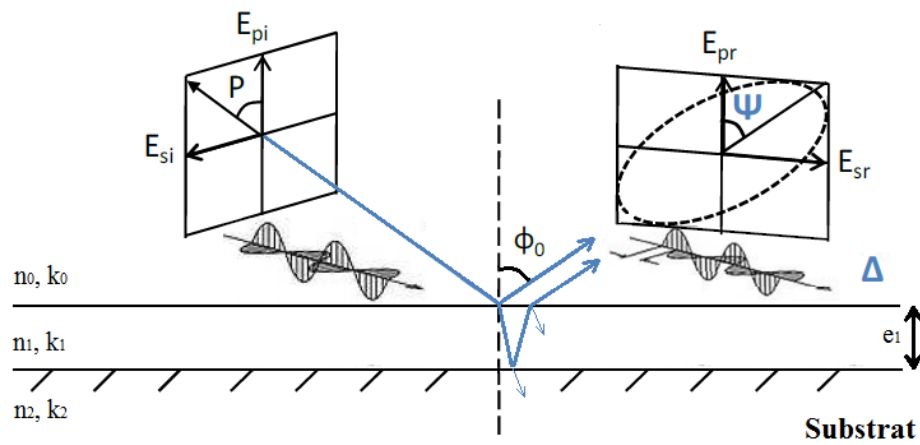


Figure 31 : Schéma de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un échantillon présentant une couche effective déposée sur un substrat de silicium.

En effectuant un calcul matriciel prenant en compte les ondes réfléchies sur chaque interface, on peut montrer que la réflexion de l'onde sur le substrat s'écrit en fonction de Q_0 le vecteur d'onde de l'onde incidence, e_1 l'épaisseur effective de la couche, N_1 l'indice complexe de la couche, et ϕ_1 l'angle d'incidence dans la couche 1 :

$$r_p = \frac{r_{p01} + r_{p12} \exp(2i\beta)}{1 + r_{p01} r_{p12} \exp(2i\beta)} \quad \text{où} \quad \beta = Q_0 e_1 N_1 \cos \phi_1 \quad (4.6)$$

En résolvant l'équation $r_p = 0$, il est possible de calculer pour un angle d'incidence ϕ_0 et une épaisseur de matériaux fixe e_1 les valeurs du couple (n_1, k_1) permettant l'annulation de la réflexion à chaque longueur d'onde λ . On peut alors tracer la fonction d'annulation en fonction de (n_1, k_1) et de la longueur d'onde et vérifier si il existe une intersection avec la courbe d'indice (n,k) de notre matériau. Il faut noter que pour un même angle d'incidence et une même épaisseur, il existe plusieurs branches d'annulations.

Nous disposons donc d'un outil pour vérifier l'existence d'extinction topologique dans nos échantillons.

En étudiant en détail les données ellipsométriques mesurées sur nos échantillons multicouches (figure 25 & figure 26), on note que certaines zones présentant un profil particulier, similaire à ce que l'on attend pour une extinction topologique, à savoir ψ qui tend vers 0 et Δ qui subit une importante variation. Nous allons donc étudier ces différents cas en détail.

Nous reprenons dans un premier temps une partie des données ellipsométriques issues de la mesure de l'assemblage de nanoparticules $\text{Au}(48)@\text{SiO}_2(18)$ ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface avec un angle d'incidence de 65° (Figure 32).

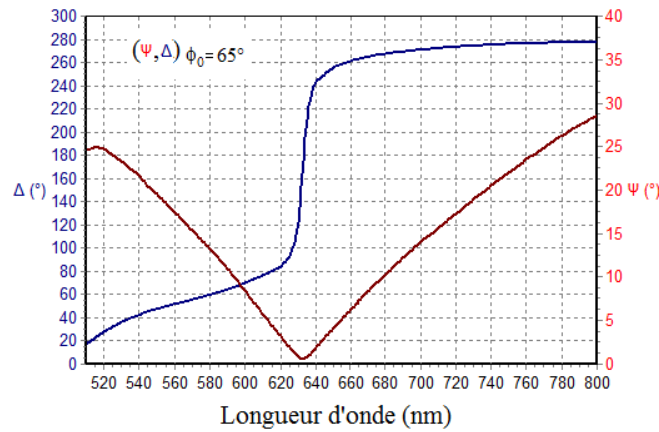


Figure 32 : Mesure ellipsométrique obtenue pour un angle d'incidence de 65° sur un assemblage de nanoparticules $\text{Au}(48)@\text{SiO}_2(18)$ sur substrat de silicium ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface.

On observe pour un angle d'incidence de 65° et une longueur d'onde de 631 nm un minimum de ψ (proche de 0) et une variation très importante de la phase, ce qui ressemble fortement au comportement théorique d'une extinction topologique.

Nous avons reporté sur un même graphique (Figure 33) la courbe de l'indice optique (n,k) extraite de la mesure ellipsométrique d'un assemblage de nanoparticules $\text{Au}(48)@\text{SiO}_2(18)$ ayant subi deux cycles de déposition par abaissement de surface, ainsi que les courbes de réflexion nulle calculées à un angle d'incidence donné ϕ_0 . Si on se place dans les plans (n,λ) et (k,λ) on reconnaît les courbes classiques des parties réelle et imaginaire de l'indice mais on ne parvient pas à discerner l'existence ou non de l'intersection. Pour cela on reporte les courbes dans un graphique 3D représentant les résultats dans le trièdre (n,k,λ) .

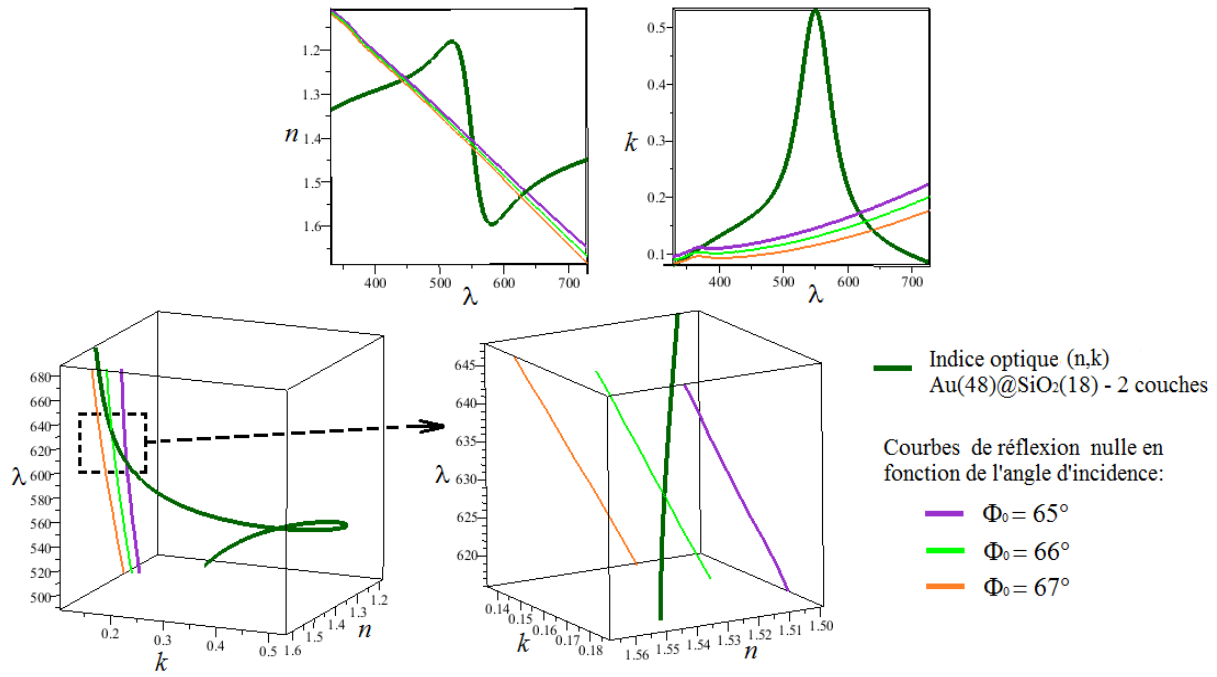


Figure 33 : Représentation de l'indice optique de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi deux cycles de dépôt par abaissement de surface (vert foncé) dans le trièdre (n, k, λ) ainsi que les courbes d'annulation calculées pour des angles d'incidence de 65° (violet), 66° (vert clair) et 67° (orange).

On observe qu'il existe un point d'intersection entre la courbe d'annulation calculée pour un angle d'incidence de 66° et la courbe d'indice de notre échantillon à une longueur d'onde de 629 nm. Notre échantillon présente donc bien une extinction topologique, comme le suggérait la mesure, pour un angle d'incidence de 66° et une longueur d'onde de 629 nm.

Passons maintenant à l'étude des données ellipsométriques issues de la mesure de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) ayant subi trois cycles de dépôt par abaissement de surface (Figure 34 et 35).

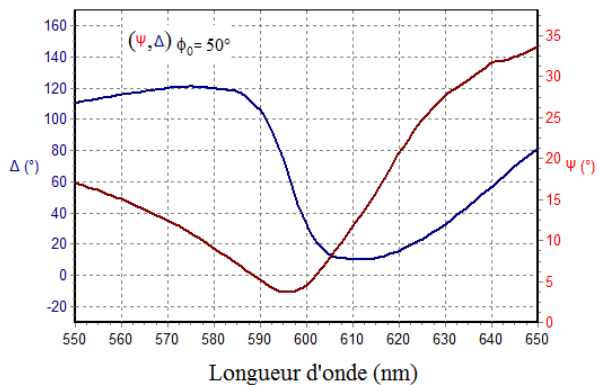


Figure 34 : Mesure ellipsométrique obtenue pour un angle d'incidence de 50° sur un assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de dépôt par abaissement de surface.

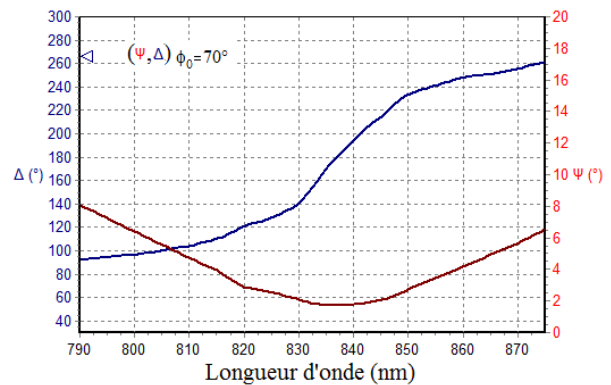


Figure 35 : Mesure ellipsométrique obtenue pour un angle d'incidence de 70° sur un assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de dépôt par abaissement de surface.

On observe sur cet échantillon deux zones au comportement proche du comportement théorique d'une extinction topologique à savoir pour un angle d'incidence de 50° et une longueur d'onde de 596 nm et pour un angle d'incidence de 70° et une longueur d'onde de 838 nm.

Nous étudions dans un premier temps l'existence éventuelle d'une extinction topologique à un angle de 50° . Nous avons reporté sur un même graphique (Figure 36) la courbe de l'indice optique (n,k) extraite de la mesure ellipsométrique d'un assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface, ainsi que les courbes de réflexion nulle calculées à un angle d'incidence donné ϕ_0 .

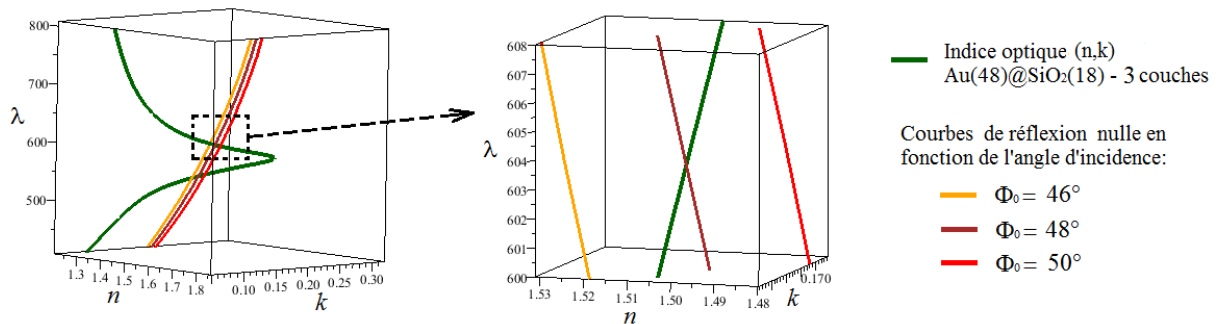


Figure 36 : Représentation de l'indice optique de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface (vert foncé) dans le trièdre (n,k,λ) ainsi que les courbes d'annulation calculées pour des angles d'incidence de 46° (orange), 48° (marron) et 50° (rouge).

On observe qu'il existe un point d'intersection entre la courbe d'annulation calculée pour un angle d'incidence de 48° et la courbe d'indice de notre échantillon à une longueur d'onde de 602 nm. Notre échantillon présente donc bien une extinction topologique, comme le suggérait la mesure, pour un angle d'incidence de 48° et une longueur d'onde de 602 nm.

Nous étudions maintenant l'existence éventuelle d'une extinction topologique à un angle de 70° . La figure 37 présente la courbe de l'indice optique (n,k) extraite de la mesure ellipsométrique d'un assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface, ainsi que les courbes de réflexion nulle calculées à un angle d'incidence donné ϕ_0 .

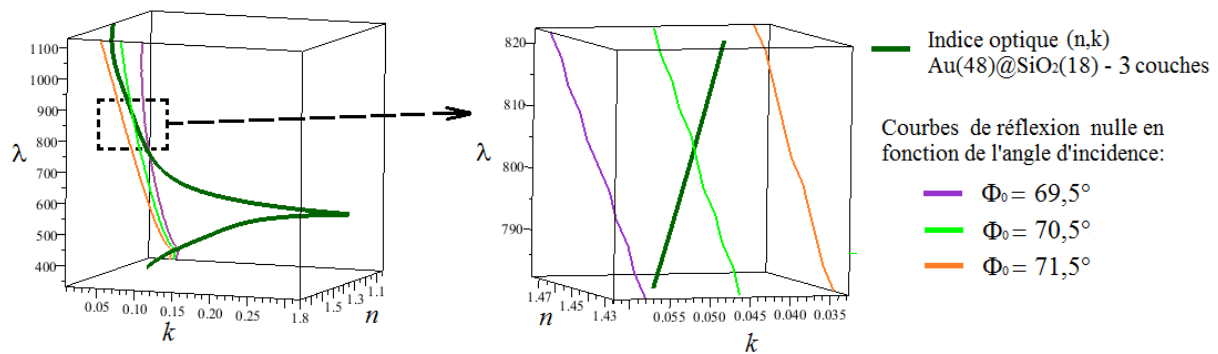


Figure 37 : Représentation de l'indice optique de l'assemblage de nanoparticules Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium ayant subi trois cycles de déposition par abaissement de surface (vert foncé) dans le trièdre(n,k,λ) ainsi que les courbes d'annulation calculées pour des angles d'incidence de 69,5° (violet), 70,5° (vert clair) et 71,5° (rouge).

On observe qu'il existe un point d'intersection entre la courbe d'annulation calculée pour un angle d'incidence de 70,5° et la courbe d'indice de notre échantillon à une longueur d'onde de 805 nm. Notre échantillon présente donc bien une extinction topologique, comme le suggère la mesure, pour un angle d'incidence de 70,5° et une longueur d'onde de 805 nm.

e) Conclusion

En conclusion, nous démontrons l'existence d'extinction topologique dans nos assemblages à base de nanoparticules d'or.

Il s'agit d'une étape de plus vers la démocratisation de ce type de matériaux puisque notre système, à base de nanoparticules d'or, est moins coûteux que les réalisations précédentes du domaine à base de lithographie, et plus stable que celles à base de nanoparticules d'argent (dont l'oxydation limite la durée d'utilisation à quelques jours).

De plus nous observons pour la première fois un matériau qui présente une double extinction topologique. Le phénomène d'extinction topologique semble donc plus fréquent que ne le laissent supposer les premiers travaux de Kravets [18] et Malassis [19].

4.6 Etude des propriétés de nanoparticules de silice dopées par des molécules fluorescentes et encapsulées par une écorce d'or

a) Introduction

Les métamatériaux à base de résonateurs plasmoniques présentent une forte absorption liée à l'oscillation des électrons de conduction qui limite fortement les applications potentielles. Parmi les solutions envisagées pour réduire cette absorption, le phénomène de compensation de pertes est prometteur. Ce phénomène repose sur le transfert d'énergie possible sous certaines conditions entre une molécule fluorescente (ou une boîte quantique) et un résonateur plasmonique. De nombreux travaux théoriques ou expérimentaux ont déjà prouvé le concept et partiellement expliqué les mécanismes en jeu (cf. chapitre 1), mais il s'agit tout de même d'un sujet récent sur lequel de nombreuses avancées sont encore nécessaires.

Dans cette partie, nous étudions les propriétés optiques de systèmes cœur-écorce dont le cœur est constitué d'une sphère de 170 nm de diamètre de silice fluorescente chargée en rhodamine B et enrobée d'une écorce d'or de 30 nm d'épaisseur.

Les écorces d'or sont des résonateurs plasmoniques très intéressants qui permettent en faisant varier l'épaisseur de l'écorce de contrôler la fréquence de résonance plasmon sur une large gamme spectrale (600~1000 nm). De plus, lors de la résonance, l'écorce génère un champ local intense en son cœur qui correspond spatialement à la zone dans laquelle nous avons emprisonné les molécules fluorescentes. Notre système est donc adapté à l'étude du couplage fluorophore/plasmon.

Notre objectif est l'étude du comportement de nos objets lors de l'excitation simultanée de la résonance plasmon et de la fluorescence des molécules de rhodamine B.

b) Expérience pompe-sonde

L'étude optique a été conduite en collaboration avec l'équipe du professeur Giuseppe Strangi par Antonio De Luca et Alireza Rashed à l'Université Case Western à Cleveland (USA).

Le montage expérimental représenté sur la figure 38, permet l'acquisition de la lumière transmise à travers une suspension de nanoparticules, avec ou sans pompage optique des

molécules fluorescentes (ligne 1). Il permet également l'acquisition des temps de vie de fluorescence des échantillons mesurés (ligne 2).

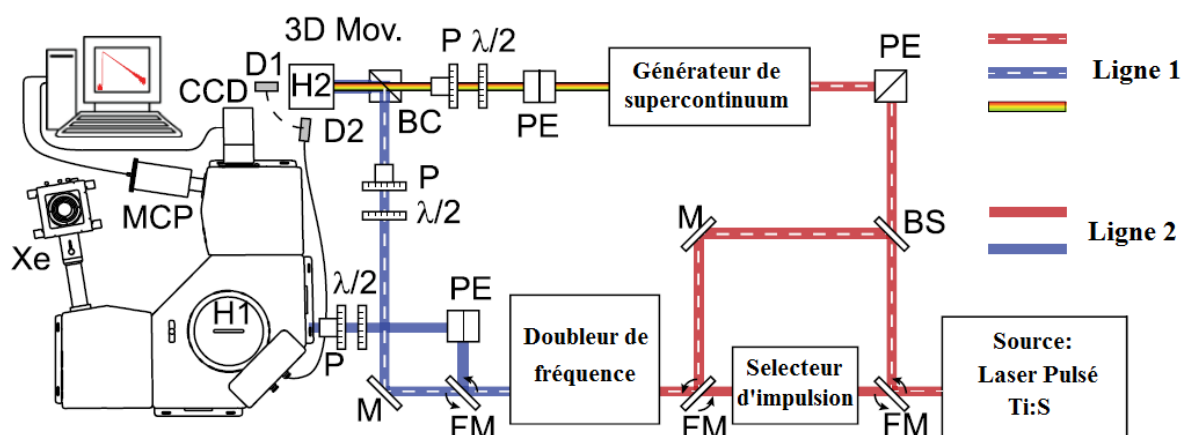


Figure 38 : Schéma du montage utilisé pour l'acquisition des données. Le système possède deux lignes différentes, la première est dédiée aux mesures pompe-sonde et la seconde aux mesures de temps de vie de fluorescence [20].

Le dispositif de mesure pompe-sonde (ligne 1) est composé d'une source laser (titane saphir) qui génère des impulsions courtes de 120 femtosecondes avec une fréquence de répétition de 80MHz. Le laser est scindé en deux faisceaux (70/30) : le premier est doublé en fréquence pour exciter les molécules fluorescentes (fonction pompe, $\lambda = 400$ nm), l'autre génère grâce à une fibre photonique, un supercontinuum de lumière de 500 nm à 1000 nm (fonction sonde). L'avantage principal de ce dispositif est qu'un même laser pulsé est utilisé pour générer à la fois le faisceau sonde et le faisceau excitateur des molécules fluorescentes, assurant ainsi la cohérence temporelle de la mesure.

Dans un premier temps, la fluorescence des nanoparticules $\text{SiO}_2\text{+RhB}$ (trait pointillé rouge), et la section efficace d'extinction des nanoparticules $\text{SiO}_2\text{+RhB@Au}$ (trait plein noir) ont été caractérisées. On observe sur la figure 39 que ces deux courbes présentent un bon recouvrement, ce qui est l'une des conditions nécessaires connues à l'interaction émetteur/plasmon. La mesure des propriétés de fluorescence du système $\text{SiO}_2\text{+RhB@Au}$ (trait plein rouge) met en évidence un dédoublement du pic de fluorescence du système. Cette forte modification de la fluorescence des molécules de rhodamine est la preuve d'un couplage important avec l'écorce d'or.

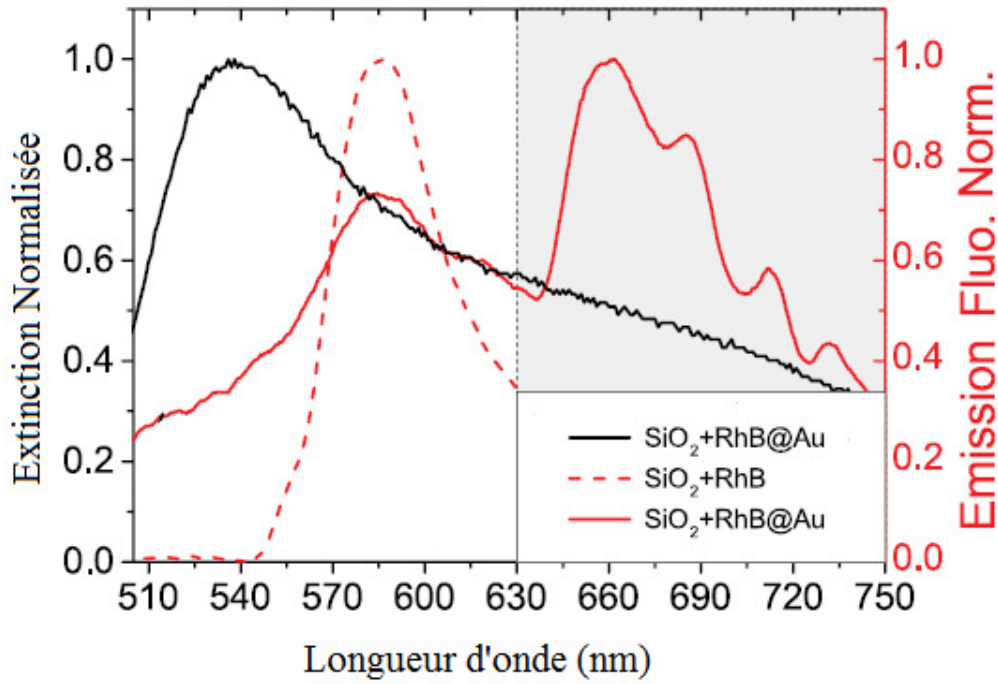


Figure 39 : Section efficace d'extinction normalisée des nanoécorces (courbe noire) et émission de fluorescence de la rhodamine B encapsulée dans la silice sans écorce d'or (courbe rouge pointillé) et en présence de l'écorce d'or (courbe rouge continue) pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{excitation} = 400 \text{ nm}$ [20].

Dans un second temps nous avons caractérisé les modifications de l'absorption du système lors de pompage optique des molécules de rhodamine. La figure 40(a) représente l'évolution de la transmission de l'échantillon en fonction de la puissance de pompage. Pour cela on reporte sur le graphique ΔT défini en fonction de $I_T(\text{pompe})$ qui représente l'intensité du faisceau sonde transmise lorsque le pompage optique des molécules fluorescente est actif, et $I_T(\text{sans_pompe})$ qui représente l'intensité du faisceau sonde transmise sans pompage extérieur :

$$\Delta T = \frac{I_T(\text{pompe}) - I_T(\text{sans_pompe})}{I_T(\text{sans_pompe})} \quad (4.7)$$

Les différentes courbes représentent l'évolution de la puissance du laser de 5 mW à 200 mW par pas de 10 mW. On rappelle sur le graphique la section efficace d'extinction (trait plein noir) ainsi que la fluorescence (trait plein rouge) des objets étudiés. On observe alors deux régions distinctes. En effet, de 510 nm à 630 nm on observe une variation négative de ΔT alors que de 630 nm à 730 nm on observe une variation positive. De plus la figure 40(b) nous renseigne sur la variation de la diffusion de l'échantillon ΔS dont l'acquisition est effectuée avec un angle de 50° .

$$\Delta S = \frac{I_s(\text{pompe}) - I_s(\text{sans_pompe})}{I_s(\text{sans_pompe})} \quad (4.8)$$

On observe que l'intensité diffusée n'est pas modifiée en fonction de la puissance d'excitation, cela nous permet de dire que le couplage avec le fluorophore peut être interprété comme une variation de la section efficace d'absorption des nanoparticules. Les nanoparticules étudiées se comportent alors comme un super-absorbeur entre 510 nm et 630 nm et comme un matériau à faibles pertes optiques entre 630 nm et 750 nm.

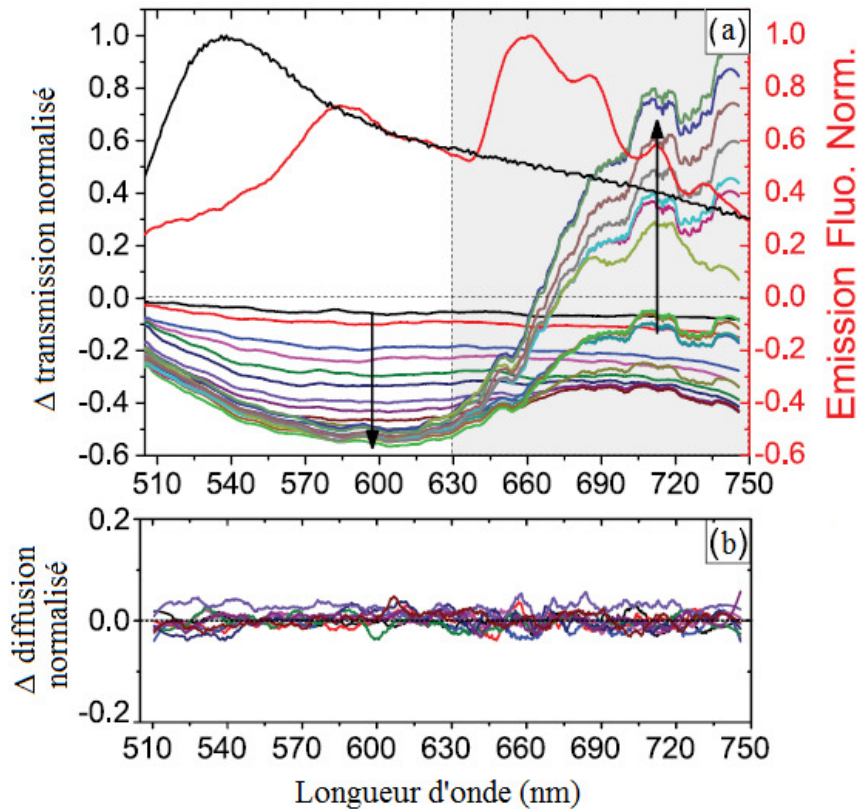


Figure 40 : (a) Variation de transmission de l'échantillon en fonction de la puissance du faisceau pompe (de 5mW à 200mW par pas de 10mW). On observe deux comportements distincts en fonction de la région spectrale concernée : de 510 à 630nm la transmission diminue, et de 630 à 750nm la transmission augmente. (b) Intensité normalisée du rayonnement diffusé en fonction de l'énergie du pompage [20].

Pour mieux comprendre ce phénomène nous avons effectué une simulation numérique simple en reprenant la formule (4.4) de Bohren-Huffman qui correspond à la polarisabilité d'une particule cœur-écorce. Nous simulons la présence du gain dans notre modèle phénoménologique en imposant une valeur négative à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la silice ε'' . On observe sur la Figure 41 que la présence du gain se traduit par un affinement du pic de la section efficace d'absorption de la particule qui induit l'apparition de deux zones aux comportements différents. On observe le même résultat en simulant la variation de transmission (Figure 42) en utilisant la même formule que précédemment.

De plus on observe que le changement de comportement a lieu pour une longueur d'onde d'environ 620 nm ce qui est très proche de la valeur mesurée expérimentalement (ce qui est

remarquable compte tenu de la simplicité du model utilisé et du fait que nous n'ayons pas ajusté les différents paramètres).

Ces observations corroborent le fait que le cœur de silice chargé de molécules fluorescentes de rhodamine B se comporte comme un milieu à gain.

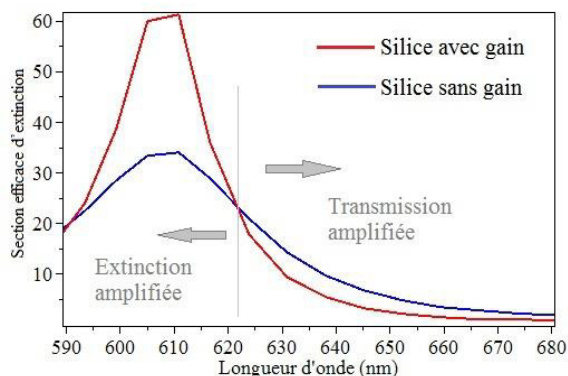


Figure 41 : En bleu : Section efficace d'extinction d'une nanoparticule silice@or calculée avec un cœur de 170 nm de diamètre et une écorce de 30 nm d'épaisseur. En rouge : Simulation avec une valeur de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de la silice $\epsilon'' = -1,5i$.

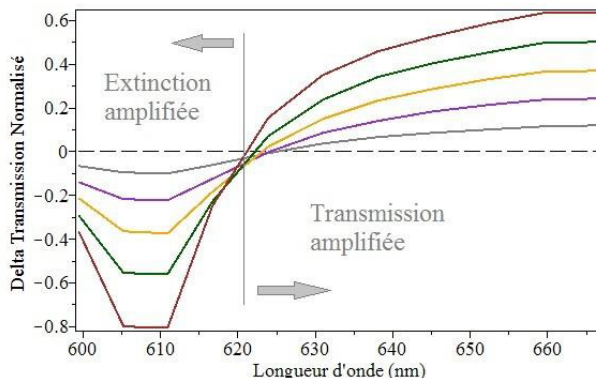
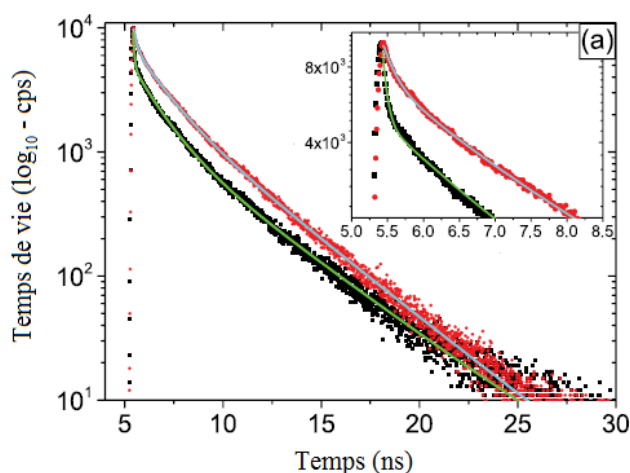


Figure 42 : Transmission d'une suspension de particules silice@or dont le gain est simulé par une partie imaginaire ϵ'' négative. En gris $\epsilon'' = -0,1i$ puis augmentation par pas de $-0,1$ jusqu'à $\epsilon'' = -0,5i$ en rouge.

Nous avons également mesuré les temps de vie de fluorescence des cœurs de silice dopés par la rhodamine B avec ou sans l'écorce d'or. Les données sont reportées sur la Figure 43(a) et ajustées par un modèle triexponentiel de la forme $I(t) = \sum_{i=1}^3 (\alpha_i \exp(-t/\tau_i))$ où τ_i représente le temps de vie de fluorescence et α_i l'amplitude de la composante à $t=0$. Le système possède donc trois temps de vie caractéristiques reportés dans le tableau Figure 43(b).



■ SiO₂+RhB
■ SiO₂+RhB@Au

Echantillon	Temps de décroissance (ns)		
	τ_1	τ_2	τ_3
SiO ₂ + RhB	0.18 ± 0.01	1.35 ± 0.01	3.76 ± 0.01
SiO ₂ + RhB@Au	0.06 ± 0.01	1.25 ± 0.01	3.46 ± 0.01

Figure 43 : (a) Mesure de fluorescence résolue en temps pour les échantillons SiO₂+RhB (points rouges) et SiO₂+RhB@Au (points noirs) ainsi que leurs ajustements triexponentiels. La zone représentant les deux premiers temps de décroissance caractéristiques est agrandie en haut à droite. (b) Tableau présentant les trois temps de vie de fluorescence obtenus par l'ajustement de la mesure des deux échantillons [20].

Nous attribuons le temps de vie de fluorescence le plus rapide (τ_1) au temps de désexcitation radiatif. On observe que la présence de l'écorce d'or entraîne une importante diminution de τ_1 (d'un facteur 3) que l'on attribue à une diminution du taux de désexcitation radiatif par un phénomène de RET (« Resonance Energy Transfert ») entre le fluorophore et le plasmon. Le temps de vie intermédiaire (τ_2) varie peu en présence de l'écorce d'or (-7,5%) et on l'assimile à un phénomène de transfert d'énergie dipôle-dipôle de type FRET (« Förster Resonance Energy Transfert ») c'est-à-dire à un transfert d'énergie d'un fluorophore à un autre qui peut se produire soit directement entre molécules de rhodamine B proches, soit indirectement au travers l'écorce d'or [21]. Finalement on observe un temps de vie plus long (τ_3) qui ne varie presque pas (<1%) et dont le temps de vie est proche de celui de la rhodamine en suspension. Il s'agit de la contribution des molécules de rhodamine de cœur, trop éloignées spatialement du résonateur pour en sentir l'influence.

En conclusion, nous démontrons l'existence d'un transfert d'énergie non radiatif entre les molécules de rhodamine B et la résonance plasmon qui se traduit par un phénomène de compensation de perte entre 630 nm et 750 nm et une plus grande absorption entre 510 nm et 630 nm. Cette observation illustre le papier théorique de Veltri *et al.* [22] qui prévoit qu'un milieu à gain ne peut pas produire de plasmon idéal sans perte. Elle est aussi conforme au papier de De Luca *et al.* [23] qui ont aussi observé une région à pertes augmentées et une autre à pertes diminuées sur des systèmes à base d'un cœur d'or enrobé d'une écorce de silice fluorescente.

4.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques des matériaux monocouches et multicouches réalisés à partir d'assemblages de nanoparticules or@silice, ainsi qu'à l'étude en suspension des couplages fluorophore/plasmon sur les systèmes composés d'un cœur diélectrique chargé de rhodamine B et entouré d'une écorce d'or.

Nous montrons qu'il est possible de déterminer les paramètres optiques de nos échantillons au moyen de l'étude de mesures d'ellipsométrie spectroscopique.

L'assemblage de particules Au(70)@SiO₂(15), qui possède le plus fort rapport $\left(\frac{r_{\text{or}}}{d_{\text{cœur/cœur}}} \right)$ parmi nos échantillon avec une valeur de 0,35, présente un comportement singulier que nous attribuons à la présence de couplage fort. En effet, nous observons la présence sur substrat de silicium d'un deuxième pic de résonance à faible longueur d'onde qui engendre une diminution importante de la partie réelle de l'indice. Ce phénomène que nous attribuons à l'existence d'un phénomène de dipôle image créé par le substrat de silicium est donc d'une grande importance pour la réalisation de métamatériaux à indice négatif.

En ce qui concerne l'étude des systèmes multicouches, nous démontrons l'existence d'un phénomène d'extinction topologique. Il s'agit d'une avancée par rapport aux systèmes précédents car nos systèmes sont nettement moins coûteux que les réalisations par lithographie et beaucoup plus stables que les systèmes à base de nanoparticules d'argent. De plus nous présentons pour la première fois un échantillon qui regroupe simultanément deux extinctions topologiques dans la gamme du visible-proche infrarouge. Le phénomène d'extinction topologique semble donc plus fréquent que ne le laisse supposer les travaux de Kravets [18] et Malassis [19].

Enfin, nous présentons les résultats de l'étude pompe-sonde de nanoparticules présentant un cœur de silice chargé de molécules fluorescentes de rhodamine B et enrobé d'une écorce plasmonique d'or. Notre étude démontre l'existence du phénomène de compensation de perte sur une bande de fréquence donnée couplée à une augmentation de la section efficace d'absorption des objets à plus faibles longueurs d'onde. De plus la présence de l'écorce d'or modifie fortement les propriétés de fluorescence de la rhodamine B qui présente alors deux pics d'émission distincts.

References Bibliographiques

- [1] J. C. M. Garnett, “Colours in metal glasses and in metallic films,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 203, no. 359–371, pp. 385–420, Jan. 1904.
- [2] N. Nagy, A. Deák, Z. Hórvölgyi, M. Fried, A. Agod, and I. Bársony, “Ellipsometry of silica nanoparticulate Langmuir-Blodgett films for the verification of the validity of effective medium approximations,” *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8416–8423, 2006.
- [3] C. F. Bohren and J. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1983.
- [4] V. Baranau and U. Tallarek, “Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 21, pp. 3826–3841, 2014.
- [5] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [6] “RefractiveIndex.Info.” [Online]. Available: <http://refractiveindex.info/>.
- [7] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg, “Optical properties of two interacting gold nanoparticles,” *Opt. Commun.*, vol. 220, no. 1–3, pp. 137–141, 2003.
- [8] L. Zhao, K. Lance Kelly, and G. C. Schatz, “The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 30, pp. 7343–7350, 2003.
- [9] H. Wormeester, A.-I. Henry, E. S. Kooij, B. Poelsema, and M.-P. Pileni, “Ellipsometric identification of collective optical properties of silver nanocrystal arrays,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 20, 2006.
- [10] R. G. Barrera, M. Del Castillo-Mussot, G. Monsivais, P. Villaseor, and W. L. Mochán, “Optical properties of two-dimensional disordered systems on a substrate,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 17, pp. 13819–13826, 1991.
- [11] T. Hutter, S. R. Elliott, and S. Mahajan, “Interaction of metallic nanoparticles with dielectric substrates: Effect of optical constants,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 3, 2013.
- [12] V. G. Kravets, F. Schedin, R. Jalil, L. Britnell, R. V. Gorbachev, D. Ansell, B. Thackray, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. V. Kabashin, and A. N. Grigorenko, “Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 304–309, 2013.
- [13] A. V. Kabashin, S. Patskovsky, and A. N. Grigorenko, “Phase and amplitude sensitivities in surface plasmon resonance bio and chemical sensing,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 23, pp. 21191–21204, 2009.
- [14] W. A. Murray, B. Auguié, and W. L. Barnes, “Sensitivity of localized surface plasmon resonances to bulk and local changes in the optical environment,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 13, pp. 5120–5125, 2009.
- [15] V. G. Kravets, F. Schedin, A. V. Kabashin, and A. N. Grigorenko, “Sensitivity of collective plasmon modes of gold nanoresonators to local environment,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 7, pp. 956–958, 2010.
- [16] E. Wolf and M. Born, *Principles of Optics*. Cambridge, 1980.
- [17] A. N. Grigorenko, P. I. Nikitin, and A. V. Kabashin, “Phase jumps and interferometric surface plasmon resonance imaging,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 25, pp. 3917–3919, 1999.
- [18] V. G. Kravets, F. Schedin, and A. N. Grigorenko, “Plasmonic blackbody: Almost complete absorption of light in nanostructured metallic coatings,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 20, 2008.

- [19] L. Malassis, P. Massé, M. Tréguer-Delapierre, S. Mornet, P. Weisbecker, P. Barois, C. R. Simovski, V. G. Kravets, and A. N. Grigorenko, “Topological darkness in self-assembled plasmonic metamaterials,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 324–330, 2014.
- [20] A. De Luca, R. Dhama, A. R. Rashed, C. Coutant, S. Ravaine, P. Barois, M. Infusino, and G. Strangi, “Double strong exciton-plasmon coupling in gold nanoshells infiltrated with fluorophores,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 10, 2014.
- [21] V. N. Pustovit and T. V. Shahbazyan, “Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 8, 2011.
- [22] A. Veltri and A. Aradian, “Optical response of a metallic nanoparticle immersed in a medium with optical gain,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 11, 2012.
- [23] A. De Luca, M. Ferrie, S. Ravaine, M. La Deda, M. Infusino, A. R. Rashed, A. Veltri, A. Aradian, N. Scaramuzza, and G. Strangi, “Gain functionalized core-shell nanoparticles: The way to selectively compensate absorptive losses,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 18, pp. 8846–8852, 2012.

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse se découpent en trois axes, à savoir la chimie, l'auto-assemblage, et la caractérisation optique. Dans chacun de ces domaines nous avons cherché à maîtriser les techniques existantes et à les adapter aux problématiques particulières des métamatériaux destinés à une utilisation dans la gamme de longueurs d'onde du visible.

Le premier chapitre présente le contexte général de cette thèse en commençant par définir le concept de métamatériaux puis en développant, au travers de l'histoire de cette science nouvelle, les principes fondamentaux. Nous avons présenté les différents types de résonateurs possibles et en particulier les résonateurs plasmoniques que sont les nanoparticules métalliques, que nous avons choisies comme briques élémentaires de nos matériaux. Nous avons décrit les différentes techniques de fabrication actuelles de métamatériaux, qu'il s'agisse des techniques dites « top-down » où un matériau est façonné par ablation de matière pour donner naissance aux résonateurs, ou des techniques « bottom-up » où les résonateurs sont synthétisés par voie chimique puis assemblés pour former un matériau. Nous avons ensuite décrit les différentes techniques d'auto-assemblage possibles, et nous avons choisi d'utiliser la technique de Langmuir-Blodgett pour la formation de matériaux mono et multicouches ainsi que l'assemblage microfluidique pour l'assemblage de matériaux massifs. Pour finir nous avons présenté le problème intrinsèque de l'absorption dans les métamatériaux qui est un frein aux applications potentielles. Nous avons introduit la solution potentielle apportée par l'utilisation des interactions particulières entre un fluorophore et la résonance plasmon d'une nanoparticule métallique, qui donne sous certaines conditions naissance à un phénomène de compensation de pertes.

Le second chapitre est consacré à la synthèse des résonateurs plasmoniques. Le système le plus classique pour la réalisation de métamatériaux par voie « bottom up » est la nanoparticule cœur@écorce présentant un cœur métallique et une écorce diélectrique. Dans le but d'explorer les propriétés de couplage dans ces systèmes nous avons entrepris la synthèse de nanoparticules or@silice présentant un paramètre $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}} \right)$ variable. Nous avons réalisé trois lots différents à savoir Au(14)@SiO₂(11), Au(48)@SiO₂(18) et Au(70)@SiO₂(15) dont le rapport entre le rayon de l'or r_{or} et la distance minimale cœur à cœur $d_{cœur/cœur}$ vaut respectivement 0,194 0,286 et 0,30. Pour cela nous avons dû réaliser

des synthèses totalement différentes que ce soit pour la formation des cœurs d'or ou celle de l'écorce de silice. En ce qui concerne l'étude des couplages fluorophores/plasmon, nous avons réalisé des échantillons de morphologie similaire mais dans lesquels nous avons incorporé par deux voies chimiques différentes (greffage chimique et encapsulation) des molécules fluorescentes dans l'écorce. Pour aller plus loin nous avons réalisé des cœurs de silice contenant de la rhodamine B que nous avons enrobés d'une écorce d'or. La réalisation d'écorce d'or est un challenge en chimie colloïdale mais permet l'obtention de systèmes où les molécules fluorescentes se retrouvent emprisonnées dans une nanocavité plasmonique, ce qui constitue une configuration particulièrement favorable à l'étude des couplages.

Le troisième chapitre présente les travaux effectués relatifs à l'auto-assemblage de nanoparticules pour la formation de matériaux. Des films mono et multi-couches ont été réalisés par une voie dérivée de la technique Langmuir-Blodgett, à savoir l'abaissement de la surface mise au point dans ce contexte par L. Malassis au cours de sa thèse. Nous avons décrit le principe de cette technique et présenté les résultats de l'assemblage de nanoparticules Au(14)@SiO₂(11), Au(48)@SiO₂(18) et Au(70)@SiO₂(15) sur substrats de verre et de silicium. L'obtention de matériaux à partir de particules de diamètre <100nm est délicate à cause des fortes interactions de Van Der Waals entre les particules qui engendrent la formation d'agrégats. Les clichés MEB de ces assemblages démontrent la réalisation de films denses de nanoparticules présentant toutefois un empilement non cristallin. La qualité de l'assemblage est dépendante de la monodispersité des nanoparticules et de leur diamètre. Nous avons également utilisé une technique d'auto-assemblage par évaporation microfluidique qui nous a permis de fabriquer un matériau massif de l'ordre du μm^3 à partir des nanoparticules de type Au(14)@SiO₂(11). Ce résultat est très bon puisque l'assemblage obtenu est parfaitement ordonné et sans défauts alors que le matériau est constitué de plusieurs centaines de couches de particules.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des propriétés optiques des matériaux réalisés ainsi qu'à l'étude en suspension du couplage fluorophore/plasmon. En ce qui concerne l'étude des matériaux mono et multicouches nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique pour extraire les paramètres optiques des échantillons, à savoir l'épaisseur optique, ainsi que les parties réelle et imaginaire de l'indice optique. Si l'ellipsométrie spectroscopique est une technique de routine pour l'extraction des propriétés de matériaux épais, le cas de nos matériaux fins et présentant des variations locales importantes d'indice est plus complexe et nécessite de nombreuses précautions. Nous avons utilisé un modèle phénoménologique qui

consiste à créer la fonction diélectrique de la couche étudiée à partir d'oscillateurs de Lorentz, et d'en simuler les réponses ellipsométriques théoriques. Les données sont alors comparées aux mesures et les paramètres de la fonction de dispersion modifiés jusqu'à ce que le comportement expérimental soit reproduit. Pour nous aider dans le processus d'ajustement (éviter les solutions non physiques) nous avons effectué des simulations numériques à base d'un modèle simple (Maxwell-Garnett). Parmi les résultats obtenus on note un résultat surprenant pour l'assemblage de nanoparticules Au(70)@SiO₂(15) qui présente un double pic de résonance ainsi qu'une variation d'indice très importante. Compte tenu des valeurs d'indice qui approchent des valeurs nulles, ce cas semble très prometteur pour les métamatériaux et nécessite certainement des études complémentaires.

En ce qui concerne les échantillons multicouches nous avons démontré la présence d'un phénomène d'extinction topologique. Ce phénomène qui se traduit par l'annulation complète de la réflexion à un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés ainsi qu'une variation importante de la phase permet la réalisation de capteurs d'une grande sensibilité. Nos matériaux sont à l'heure actuelle plus simples à réaliser que les matériaux obtenus par lithographie et bien plus stables que les matériaux obtenus à base de nanoparticules d'argent (qui s'oxydent en quelques jours). De plus nous avons observé pour la première fois la présence de deux points d'extinction topologique dans la gamme des longueurs d'onde visible/proche infrarouge sur un même échantillon.

Finalement nous avons présenté l'étude de la transmission d'une suspension de nanoparticules possédant un cœur de silice chargé de molécules de rhodamine B et enrobé d'une écorce d'or. Nous avons démontré au moyen d'une expérience pompe-sonde la présence d'un double comportement en fonction de la gamme spectrale concernée, à savoir un phénomène de compensation de perte et un phénomène d'absorption accrue. Nous avons également mesuré les temps de vie de fluorescence de la rhodamine qui permettent de mettre en évidence la l'existence d'une voie de désexcitation non-radiative en présence de l'écorce d'or.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives, dont la plus prometteuse est l'utilisation de nanoparticules cœur-écorce présentant un fort ratio $\left(\frac{r_{or}}{d_{cœur/cœur}}\right)$ assemblées sur substrat de silicium qui permet l'obtention de matériaux avec une variation d'indice très importante. Outre l'obtention de métamatériaux à indice négatif, il est surement très intéressant d'étudier plus en profondeur ce phénomène qui n'est pour l'instant pas décrit par la théorie.

Le phénomène d'extinction topologique apparaît plus fréquent que ne le laissaient supposer les premiers travaux de Kravets et Malassis. Nos systèmes cœur-écorce or-silice sont stables dans le temps et constituent donc une bonne base pour envisager la fabrication de capteurs ultra-sensibles. Toutefois, une méthode de fabrication plus efficace et moins délicate que la voie Langmuir-Schaefer assurerait une production plus facile à plus grande échelle. Des développements technologiques futurs pourraient être fondés sur des méthodes de nano-impression ou de spin coating.

Enfin, le temps limité d'une thèse n'a pas permis d'étudier la compensation de pertes sur un matériau assemblé massif. La démonstration de l'abaissement de la partie imaginaire de l'indice de réfraction (k) nécessite le développement d'une technique complexe d'ellipsométrie spectroscopique sous pompe qui était au-delà de nos objectifs. Nos mesures sur des particules à gain constituent néanmoins un encouragement à persévérer dans cette voie.

ANNEXES

Détection et quantification des molécules fluorescentes

Au cours de cette thèse, nous avons synthétisé différents types de nanoparticules contenant des molécules fluorescentes. En ce qui concerne les nanoparticules de silice de 170nm de diamètre chargées de molécules fluorescentes, nous avons pu mettre en évidence de façon simple la présence des molécules fluorescentes, par spectroscopie d'absorption. La figure 1 montre la présence d'un pic d'absorption des nanoparticules chargées à la longueur d'onde d'absorption de la rhodamine. Ce pic se superpose à la forte contribution à l'extinction due à la diffusion.

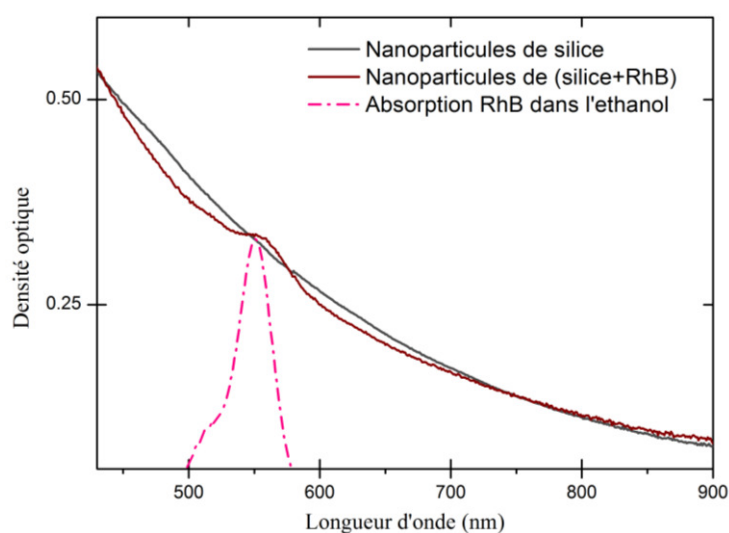


Figure 1 : Spectres d'absorption d'une suspension de nanoparticules de silice dans l'éthanol ainsi que d'une suspension de nanoparticules de (silice+RhB) et de la rhodamine B isocyanate dans l'éthanol.

En ce qui concerne les nanoparticules présentant un cœur d'or de 14nm encapsulé par une écorce de silice fluorescente de 11nm, la mise en évidence de la présence des fluorophores est plus compliquée. En effet nous n'observons pas de pic d'absorption lors des expériences de spectroscopie d'absorption, ceci est principalement dû à la faible précision de cette technique qui ne présente déjà qu'un faible pic pour le cas des particules de silice fluorescentes de 170nm de diamètre. Les expériences de spectroscopie de fluorescence, plus précises, n'ont pas permis de mettre en évidence le pic caractéristique des molécules (rhodamine ou coumarine) dans nos systèmes.

Ce résultat s'explique par le fait que nous avons spécialement synthétisé ces nanoparticules pour étudier le phénomène de compensation de pertes, et que nous sommes donc dans une situation d'extinction de fluorescence particulière, issue du couplage entre les fluorophores et

l'écorce d'or. Pour pallier ce problème nous avons chimiquement détruit les cœurs d'or par ajout de cyanure de potassium (voir Figure 2).

Toutefois, nous n'avons pas été capables, même après dissolution des cœurs, d'observer le signal de fluorescence caractéristique des objets. Cela tend donc à montrer que la quantité de molécules fluorescentes emprisonnées dans les nanoécorces est faible et nécessite l'utilisation de techniques de haute sensibilité.

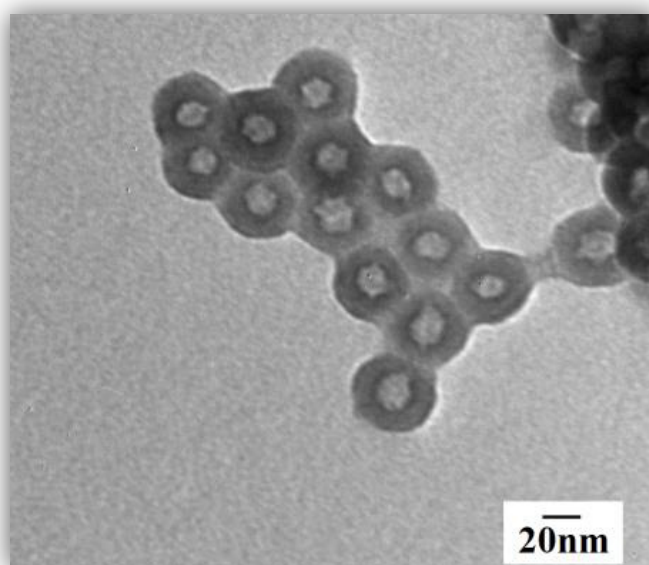


Figure 2 : Nanoparticules de silice creuses issues de la dissolution des cœurs d'or de nanoparticules de type Au@(Silice+Fluorophores) par le cyanure de potassium.

En complément, nous avons mis au point un protocole de dosage indirect de la quantité de molécules présente dans l'écorce.

Pour cela nous avons dans un premier temps quantifié le nombre de molécules fluorescentes introduites dans le milieu réactionnel, puis, après la réaction de condensation du TEOS, nous avons séparé les nanoparticules et le surnageant par centrifugations successives. Il nous est alors possible d'appliquer la relation de conservation suivante :

Quantité de molécules dans l'écorce = (Quantité de molécules initiale – Quantité de molécules surnageant)

La quantité de molécules initiale est déterminée par une mesure de masse du réactif. La détermination de la quantité de molécules fluorescentes présentes dans le surnageant, demande quant à elle, un travail supplémentaire. Nous avons déterminé cette quantité par spectrophotométrie d'absorption. Pour cela nous avons réalisé une série d'échantillons de

concentrations en molécules fluorescentes connues et déterminé la densité optique de chaque échantillon. Il nous est ensuite possible de déterminer une relation entre la densité optique et la concentration (voir Figure 3).

Une fois en possession de l'abaque, il est possible de doser la quantité de molécules fluorescentes présentes dans le surnageant, et donc de déterminer par le calcul la quantité de molécules fluorescentes présentes dans l'écorce de silice.

Nous avons réalisé une série d'échantillons de nanoparticules de type Au(14)@[Silice+Coumarine522b](11), noté S₀, S₁, S₂, S₃ et S₄, contenant respectivement 0mg, 29mg, 11mg, 4,3mg, et 2mg de coumarine 500 (dans le milieu de synthèse).

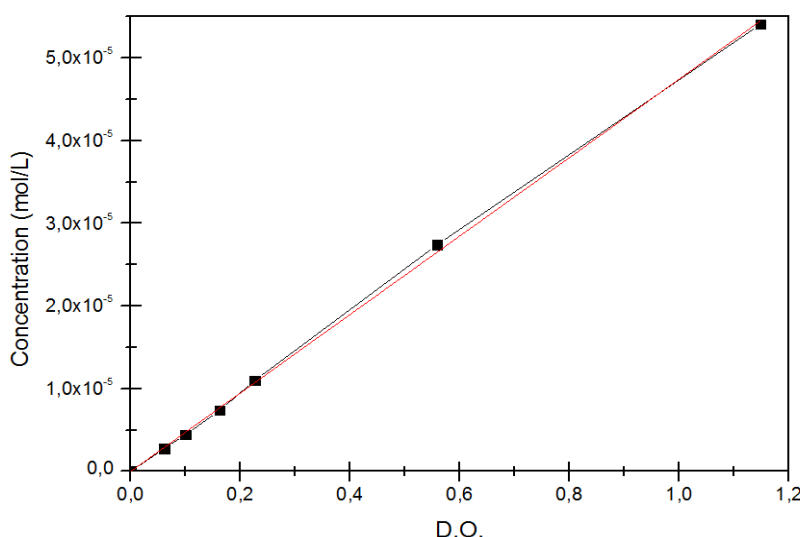


Figure 3 : Abaque reliant la concentration en molécules de coumarine 522b à la densité optique pour une mesure effectuée à 408nm avec une cuve de quartz de 10mm d'épaisseur. Après ajustement on obtient une relation linéaire $[C] = a + b \cdot (D.O)$ où $[C]$ est la concentration en coumarine 500 en mol/L. $a = 1,15E-10$ et $b = 4,75E-05$ sont deux paramètres déterminés expérimentalement.

Après mesure des surnageant nous avons obtenu, par le calcul, un taux d'incorporation compris entre 5% et 7% pour chacun des lots.

Si on ramène cette quantité au nombre de molécules contenues dans l'écorce on obtient : S₀=0 molécules, S₁≈90 000 molécules, S₂≈44 000 molécules ; S₃≈17 000 molécules, S₄≈ 7 000 molécules.

Or si l'on fait l'hypothèse basse que chaque molécule de coumarine 522b occupe un volume de 10Å³, alors la quantité maximale de molécules pouvant être présentes au sein d'une écorce de 11nm (en négligeant la silice) est de 2 300molécules.

Notre résultat n'est donc pas satisfaisant.

Nous avons attribué cet écart important à plusieurs facteurs. Premièrement, il existe des pertes liées aux transferts lors des centrifugations. Deuxièmement, une partie des molécules fluorescentes sont adsorbées sur la verrerie. Et enfin, dans l'équation, la quantité que nous cherchons à mesurer est très petite par rapport aux quantités soustraites, ce qui entraîne une incertitude importante.

Le problème de la quantification des molécules fluorescentes dans ce type de système est un problème connu, et, à notre connaissance, il n'existe pas encore de solutions satisfaisantes pour y répondre.

Paramètres du modèle ellipsométrique

Assemblage Au(70)@SiO₂(15) sur substrat de verre:

Paramètres généraux : Epaisseur = 81,4 nm ; $\varepsilon_{\infty} = 1,0450010$; $\chi^2 = 2,146997$

Paramètres	Oscillateur Lorentz 1	Paramètres	Oscillateur Lorentz 2
f	0,6194233	f	11,867802
ω_0	2,1634746	ω_0	0,1404207
γ	0,299271	γ	8,317956
Paramètres	Oscillateur Lorentz 3	Paramètres	Oscillateur Lorentz 4
f	-0,3007996	f	-0,9936208
ω_0	3,3494585	ω_0	-2,1067564
γ	-16,0176411	γ	1,7537261
Paramètres	Oscillateur Lorentz 5		
f	2,0484397		
ω_0	3,3494585		
γ	5,342625		

Assemblage Au(70)@SiO₂(15) sur substrat de silicium:

Paramètres généraux : Epaisseur = 103,1 nm ; $\varepsilon_{\infty}(para) = 0,8729606$; $\varepsilon_{\infty}(perp) = 0,8871037$; $\chi^2 = 0,619006$

	Fonction parallèle		Fonction perpendiculaire
Paramètres	Oscillateur Stat	Paramètres	Oscillateur Stat
ε_s	-0,4927997	ε_s	0,4399087
ω_t	3,9374712	ω_t	2,1469200
Γ_0	29,4629879	Γ_0	0,4999568
	Oscillateur Lorentz		Oscillateur Lorentz
f	0,6908132	f	0,2806364
ω_0	2,1124103	ω_0	2,8701277
γ	0,5139107	γ	0,3929804

Assemblage Au(48)@SiO₂(18) - 2 couches - sur substrat de silicium:

Paramètres généraux : Epaisseur = 250,5 nm ; $\varepsilon_{\infty} = 2,6115324$; $\chi^2 = 18,73$

Paramètres	Oscillateur Lorentz 1	Paramètres	Oscillateur Lorentz 2
f	0,1178004	f	1,0150726
ω_0	2,2324071	ω_0	2,7108150
γ	0,225442	γ	3,5628703
Paramètres	Oscillateur Lorentz 3	Paramètres	Oscillateur Stat
f	37,3359108	ε_s	299,0549622
ω_0	0,2849262	ω_t	0,1691325
γ	1,1723146	Γ_0	-3,4305642

Assemblage Au(48)@SiO₂(18) - 3 couches - sur substrat de silicium:

Paramètres généraux : Epaisseur = 367 nm ; $\varepsilon_{\infty} = 1,7129472$; $\chi^2 = 20,1412251$

Paramètres	Oscillateur Lorentz 1	Paramètres	Oscillateur Lorentz 2
f	0,1634627	f	-1,1283469
ω_0	2,24300263	ω_0	-1,5887187
γ	0,4674973	γ	-10,1936350
Paramètres	Oscillateur Lorentz 3	Paramètres	Oscillateur Stat
f	-9,9573965	ε_s	0,0315361
ω_0	0,6681268	ω_t	2,7907884
γ	19,5572259	Γ_0	0,4146946

Assemblage Au(14)@SiO₂(11) sur substrat de silicium:

Paramètres généraux : Epaisseur = 86 nm ; $\varepsilon_{\infty} = 1,5923281$; $\chi^2 = 0,678030$

Paramètres	Oscillateur Lorentz	Paramètres	Oscillateur Tauc Lorentz
f	0,0658475	E_g	-2,2189105
ω_0	2,4466695	A	0,0688916
γ	0,5391611	E	1,5757394
		C	1,1056837

Assemblage Au(48)@SiO₂(18) sur substrat de silicium:

Paramètres généraux : Epaisseur = 118,7 nm ; $\varepsilon_{\infty} = 0,6932$; $\chi^2 = 4,4868$

Paramètres	Oscillateur Lorentz 1	Paramètres	Oscillateur Lorentz 2
f	0,1311	f	1,2632
ω_0	2,2061	ω_0	15,4500
γ	0,3047	γ	36,1653
Paramètres	Oscillateur Lorentz 3	Paramètres	Oscillateur Stat
f	-2,5346	ε_s	0,5721
ω_0	0,933	ω_t	1,5244
γ	16,64	Γ_0	0,7809